

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA,
METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA**

UNIDAD DE POSTGRADO

**Evaluación de los métodos químicos y biogénico para el
tratamiento de drenaje ácido de mina a escala de
laboratorio.**

Caso: Mina Cerro de Pasco

TESIS

para optar el grado académico de Magíster en Ciencias Ambientales

AUTOR

Meyla Nina Chambe

ASESOR

Susana Gutiérrez Moreno

Lima – Perú

2008

Agradecimientos

Ante todo quiero expresar mi infinito agradecimiento a mi asesora Mg. Susana Gutiérrez por todo el apoyo que me dio a lo largo de la realización de la tesis, no solo en el aspecto científico sino también en el aspecto personal, por los ánimos que en todo momento me dio para sacar adelante la tesis.

Agradecer además al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) por el apoyo económico brindado para la realización de la tesis, así como a Erika Saavedra representante del CONCYTEC quien me ayudó muchísimo cuando más lo necesitaba para la culminación de tesis.

Un agradecimiento muy especial a mis padres Lorenzo Nina y Yuma Chambe quienes con su ejemplo y amor incondicional a pesar de estar lejos cada vez que los veía me incentivaban para poder terminar mi tesis.

A Claudio Mezzich, por su ayuda, quién cada vez que podía me volvía a recordar que no deje las cosas para el final y fueron esas palabras las que me empujaron a seguir adelante a pesar de toda la carga laboral que tenía que realizar además de la realización de la tesis.

Al Ing. Juliano Villanueva quien me dio las facilidades para poder utilizar el laboratorio de Microbiología de Xstrata Tintaya para la realización de las pruebas experimentales.

A Prohvilla, quienes me facilitaron el acceso a los Pantanos de Villa para la recolección de muestras de lodos presentes en distintos puntos y así poder aislar de estos lodos el consorcio de bacterias sulfato reductoras.

A Jacqueline por su ayuda en el muestreo en los Pantanos de Villa y a Jonathan durante la etapa de aislamiento de las BSR así como por su ayuda para la gestión de documentos.

Finalmente a nuestro Creador que siempre está allí en todo momento para extendernos sus brazos cuando más lo necesitamos y nos da la oportunidad de vivir día a día en este nuestro precioso planeta.

INDICE

	Pág.
Agradecimientos	i
Índice	ii
Lista de tablas	vi
Lista de figuras	vii
Resumen	01
Abstract	03
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	05
1.1 Formulación del Problema y límites de la investigación	05
1.2 Planteamiento del Problema	07
1.3 Justificación	07
1.4 Originalidad	08
1.5 Importancia del tema en la solución de problemas concretos de la sociedad, la ciencia y la tecnología.	08
1.6 Hipótesis	09
1.6.1 Presentación de la Hipótesis	09
1.6.2 Variables e Indicadores	09
1.7 Objetivos	10
1.7.1 Objetivo General	10
1.7.2 Objetivos Específicos	10
1.8 Antecedentes	10
CAPÍTULO II: BASES TEÓRICAS	14
2.1 El problema ambiental causado por la contaminación con metales pesados en el Perú	14
2.2 Generación de aguas ácidas	15
2.3 Caracterización de los drenajes ácidos de mina	17
2.4 Control del drenaje ácido de minas	19
2.4.1 Métodos preventivos	19

2.4.2 Métodos de contención	20
2.4.3 Métodos de remediación	21
2.5 Remoción de metales pesados con cal	21
2.5.1 Bases de tratamiento con cal	21
2.5.2 Procesos de tratamiento con cal	23
2.5.2.1 Planta de tratamiento convencional	24
2.5.2.2 Proceso Lodos de alta densidad (HSD)	25
2.5.2.3 Proceso Neutralización Coagulación Dinámica (NCD)	26
2.6 Remoción de metales pesados con Sulfuro de Hidrógeno Biogénico	27
2.6.1 Bacterias Sulfato Reductoras	27
2.6.1.1 Definición	28
2.6.1.2 Géneros	29
2.6.1.3 Características	30
2.6.1.4 Hábitat	30
2.6.1.5 Fuentes de energía y nutrición	30
2.6.2 Ciclo Redox del azufre para obtención de sulfuro de hidrógeno biogénico	32
2.6.2.1 Ciclos biogeoquímicos	32
2.6.2.2 Reducción de Sulfatos	33
2.6.2.3 Sulfuro de Hidrógeno	35
2.7 Sistemas de reactores anaerobios	36
2.7.1 Lagunas anaerobias	36
2.7.2 Bioreactores anaerobios para el tratamiento de aguas residuales	37
2.7.2.1 Reactores de procesos anaerobios de contacto	38
2.7.2.2 Sistemas con biomasa adherida	39
2.7.2.3 Sistemas con biomasa suspendida	41
CAPÍTULO III: DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE LOS MÉTODOS QUÍMICO Y BIOGÉNICO PARA EL TRATAMIENTO DEL DAM DE LA MINA CERRO DE PASCO A ESCALA LABORATORIO	45

3.1 Diseño de la investigación	45
3.2 Técnicas Experimentales	45
3.2.1 Recolección del DAM y toma de muestra	45
3.2.2 Método químico	46
3.2.2.1 Descripción del experimento Batch	46
3.2.2.2 Descripción de experimento en reactores continuos	48
3.2.2.3 Determinaciones analíticas	48
3.2.2.3.1 Determinación de alcalinidad	48
3.2.2.3.2 Determinación de la concentración de metales pesados	48
3.2.3 Método biogénico	49
3.2.3.1 Metodología para el aislamiento y cuantificación de BSR	49
3.2.3.2 Recolección de Sustratos	49
3.2.3.3 Análisis químico del DAM	50
3.2.3.4 Condiciones de cultivo	50
3.2.3.4.1 Descripción del experimento Batch	50
3.2.3.4.2 Descripción del experimento en 2 etapas	51
3.2.3.5 Determinaciones analíticas	53
3.2.3.5.1 Determinación de sulfuro de hidrógeno	54
a) Precipitación con acetato de plomo	54
3.2.3.5.2 Determinación de sulfato	54
3.2.3.5.3 Determinación de crecimiento poblacional de BSR	55
3.2.3.5.4 Determinación de la concentración de metales pesados	56
CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	57
4.1 Método químico	57
4.1.1 Experimento Batch	57
4.1.2 Experimento en Reactor continuo	61

4.1.2.1 Relación entre pH y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} en tratamiento químico de DAM sintético	62
4.1.2.2 Relación entre pH y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} en tratamiento químico de DAM natural	63
4.1.2.3 Relación de potencial redox y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} en tratamiento químico de DAM sintético	64
4.1.2.4 Relación de potencial redox y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} en tratamiento químico de DAM natural	64
4.2 Método biogénico	65
4.2.1 Crecimiento Bacteriano	67
4.2.2 Actividad Bacteriana	68
4.2.3 Experimento Batch	68
4.2.3.1 Relación entre pH y precipitación de Cu^{+2} en experimentos en bioreactores batch	71
4.2.3.2 Relación entre pH y precipitación de Fe^{+3} en experimentos en bioreactores batch	72
4.2.3.3 Relación entre pH y precipitación de Pb^{+2} en experimentos en bioreactores batch	72
4.2.3.4 Relación entre pH y precipitación de Zn^{+2} en experimentos en bioreactores batch	73
4.2.3.5 Relación entre pH y precipitación de SO_4^{2-} en experimentos en bioreactores batch	74
4.2.3.6 Relación entre potencial redox y precipitación de Cu^{+2} en experimentos en bioreactores batch	75
4.2.3.7 Relación entre potencial redox y precipitación de Fe^{+3} en experimentos en bioreactores batch	76
4.2.3.8 Relación entre potencial redox y precipitación de Pb^{+2} en experimentos en bioreactores batch	76
4.2.3.9 Relación entre potencial redox y precipitación de Zn^{+2} en experimentos en bioreactores batch	77
4.2.3.10 Relación entre potencial redox y precipitación de SO_4^{2-} en experimentos en bioreactores batch	77
4.2.4 Experimento en 2 etapas	78

4.2.4.1 Relación entre pH y precipitación de Cu^{+2} , Fe^{3+} , y Zn^{2+} en tratamiento biológico de DAM sintético	79
4.2.4.2 Relación entre pH y precipitación de Cu^{+2} , Fe^{3+} , Pb^{+2} y Zn^{+2} en tratamiento biológico de DAM natural	80
4.2.4.3 Relación entre potencial redox y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} en tratamiento biológico de DAM sintético	81
4.2.4.4 Relación entre potencial redox y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en tratamiento biológico de DAM natural	81
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	82
CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES	84
BIBLIOGRAFÍA	85
ANEXOS	88

Lista de Tablas

	Pág.
2.1 Métodos preventivos de formación de DAM	20
2.2 Bacterias reductoras de sulfato	29
2.3 Clasificación de las bacterias sulfato-reductoras de acuerdo a su metabolismo	31
2.4 Relación entre pH y estado en que se encuentra el H_2S en la naturaleza	36
2.5 Ventajas y Desventajas de Sistemas de Bioreactores Anaerobios	43
3.1 Análisis de DAM natural y sintético empleado para los experimentos	47
4.1. Reducción de metales pesados con tratamiento químico en reactores batch	58
4.2. Reducción de metales pesados con tratamiento químico en reactores continuos	62
4.3 Matriz de experimento en reactores batch	68
4.4 Reducción de metales pesados en muestra de drenaje ácido de mina sintético y natural con tratamiento biogénico en reactores batch	70
4.5 Reducción de metales pesados en muestra de drenaje ácido de mina sintético y natural con tratamiento biogénico en 2 etapas	79

Lista de Figuras

	Pág.
2.1 Hidrólisis de metales	22
2.2 Tratamiento convencional de neutralización de DAM	24
2.3 Tratamiento de DAM por proceso de lodos de alta densidad	25
2.4 Sistema de neutralización de agua ácida	26
2.5 Tratamiento de DAM por proceso de neutralización coagulación dinámica	27
2.6 Rango de potencial de óxido reducción y pH para el crecimiento y desarrollo de bacterias de interés	32
2.7 Ciclo Biogeoquímico del azufre	33
2.8 Reducción asimilativa y disimilativa de sulfato	32
2.9 Proceso anaerobio de contacto	39
2.10 Reactor anaerobio de lecho fijo	40
2.11 Reactor anaerobio de lecho fluidizado	40
2.12 Reactor anaerobio UASB	41
2.13 Reactor anaerobio híbrido	42
2.14 IC (Internal Circulation), reactor UASB de dos etapas	42
3.1 Plano de Ubicación de la Unidad Minera Cerro de Pasco	45
3.2 Diagrama de Flujo Método químico tratamiento de DAM en batch	47
3.3 Diseño del tratamiento de neutralización química con cal a escala de laboratorio del DAM de la mina de Cerro de Pasco	48
3.4 Esquema de bioreactor anaeróbico batch utilizado para la activación, establecimiento de las cepas, y en los cultivos batch iniciales del presente estudio. (Técnica de Hungate, 1969)	51
3.5 Diagrama de Flujo Método químico tratamiento de DAM en batch	51
3.6. Diseño del tratamiento biogénico a escala de laboratorio del DAM de la mina de Cerro de Pasco	52
3.7 Diagrama de Flujo Método biológico tratamiento de DAM en 2 bioreactores	53
3.8 Método de Dilución Exhaustiva para recuento de Bacterias Sulfato Reductoras	55

4.1 Vista de muestras de drenaje ácido de mina a tratar a) Drenaje Acido de Mina sintético; b) Drenaje Acido de Mina natural	57
4.2 Consumo de cal de la muestra de Drenaje Acido de Mina Natural de la mina Cerro de Pasco comparado con el pH y el potencial de óxido reducción	59
4.3 Consumo de cal de la muestra de Drenaje Acido de Mina sintético de la mina Cerro de Pasco comparado con el pH y el potencial de óxido reducción	60
4.4 Experimento Batch para tratamiento con cal para neutralización de drenaje ácido de mina Cerro de Pasco	60
4.5 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina sintético y pH para el tratamiento químico	63
4.6 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina natural y pH para el tratamiento químico	63
4.7 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina sintético y ORP para el tratamiento químico	64
4.8 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina natural y ORP para el tratamiento químico	65
4.9 Vista de punto de muestreo de sustrato estiércol de vaca para experimentos en reactores batch	65
4.10 Preparación de sustratos para prueba en reactores batch, a) y b) Estiércol de oveja, c) Estiércol de aves de corral	66
4.11 Puntos de monitoreo en las Lagunas Mayor y Génesis de los Pantanos de Villa	66
4.12 Vista de Consorcio PV-01 empleado para pruebas de tratamiento de drenaje ácido de mina de mina por el método biogénico	67
4.13 Microfotografías consorcio de bacterias sulfato reductoras inoculadas a las pruebas de tratamiento de drenajes ácidos de mina por el método biogénico	68
4.14 Vista de experimento en 6 reactores batch a las a) 13 horas, b) a las 280 horas y c) a las 1150 horas	69
4.15 Relación entre precipitación de Cu^{2+} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	71
4.16 Relación entre precipitación de Fe^{3+} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	72
4.17 Relación entre precipitación de Pb^{2+} y pH para el tratamiento biogénico en	73

bioreactores batch

4.18 Relación entre precipitación de Zn^{2+} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	74
4.19 Relación entre precipitación de SO_4^{2-} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	75
4.20 Relación entre precipitación de Cu^{2+} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	75
4.21 Relación entre precipitación de Fe^{3+} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	76
4.22 Relación entre precipitación de Pb^{2+} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	76
4.23 Relación entre precipitación de Zn^{2+} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	77
4.24 Relación entre precipitación de SO_4^{2-} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch	77
4.25 Prueba de Tratamiento de drenaje ácido de mina natural y sintético en 2 bioreactores a) a las 15 horas y b) a las 26 horas	78
4.26 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina sintético y pH para el tratamiento biogénico en 2 etapas	80
4.27 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina natural y pH para el tratamiento biogénico en 2 etapas	80
4.28 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina sintético y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en 2 etapas	81
4.29 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina natural y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en 2 etapas	81

RESUMEN

El problema ambiental que genera el drenaje ácido de minas (DAM) en general en nuestro país cuando se vierten estos sin ningún tratamiento en los cauces de ríos así como los drenajes ácidos de minas abandonadas (pasivos ambientales) que por años no tuvieron mayor importancia son los que motivaron la presente investigación para la resolución de un problema ambiental y social.

Las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR) son responsables de la producción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en anaerobiosis a partir de sulfatos y un donador de electrones. El sulfuro producido se puede utilizar para precipitar metales catiónicos divalentes, permitiendo la biorremediación de efluentes contaminados.

En la presente tesis se pretende demostrar la eficiencia técnico ambiental del empleo de bacterias sulfato-reductoras aisladas de lugares aledaños a los puntos de descarga en los Pantanos de Villa para el tratamiento del drenaje ácido de mina de la Unidad de Producción Cerro de Pasco perteneciente a la compañía minera Volcan. Se empleó como fuente principal de sulfato el drenaje ácido de mina, y como donador de electrones y fuente de carbono y de energía para el crecimiento de las BSR los estiércoles de aves de corral, oveja y vaca.

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo tanto para el tratamiento químico como para el tratamiento biogénico para las primeras en reactores batch y reactores continuos y para el tratamiento biogénico en bioreactores anaerobios tanto en sistemas batch como en sistemas en dos etapas para la generación de BSR y luego en el contactor se producía la reacción de precipitación de los metales pesados.

Con el tratamiento químico se obtuvieron remociones de metales pesados: Cobre (99.99%), de hierro (99.99%), de plomo (96.67%), de zinc (99.93%) y de los sulfatos se consiguió remover el 73.14%, sin embargo la concentración de calcio en el drenaje ácido de mina tratado se incrementó significativamente desde 380 ppm hasta 795 ppm debido a que el tratamiento se realiza con cal para incrementar el pH desde 2.21 hasta 8.15 además de conseguir la precipitación de los metales pesados antes mencionados.

Con el tratamiento biogénico en bioreactores batch se determinó que el sustrato de estiércol de aves de corral tuvo mayor eficiencia que los otros sustratos evaluados

para la remoción de metales pesados tanto del drenaje ácido de mina natural como el sintético ya que se alcanzaron 99.99% de remoción de cobre, 99.56% de remoción de hierro, 96.67% de remoción de plomo, 99.88% de remoción de zinc, 99.95% de remoción de calcio y respecto a los sulfatos se llegaron a precipitar el 80.29%.

Y finalmente con el experimento biogénico en 2 etapas, en el primer bioreactor se generaba el sulfuro de hidrógeno al contactar 50 mL de inóculo conformado por el consorcio de bacterias sulfato reductoras PV-01 con 500 mL de medio de cultivo API adecuado para el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras; en tanto que en el segundo reactor se ponía en contacto el drenaje ácido de mina con el sulfuro de hidrógeno (gas) generado en el primer bioreactor con lo que se consiguió obtener al cabo de 21 días precipitaciones de metales pesados en los siguientes valores: cobre (99.99%), hierro (99.99%), de plomo (96.67%), de zinc (99.94%) y de los sulfatos se consiguió remover el 97.55% y de calcio se removió el 99.96%.

Los porcentajes de remoción de metales obtenidos por el método biogénico fueron ligeramente mayores que los obtenidos con el método químico, la ventaja ambiental que tiene adicionalmente el tratamiento biogénico es que no se generan lodos de hidróxidos que son generados con la adición de cal en los precipitados junto con los metales pesados.

Palabras clave: Metales Pesados^a, DAM^b, BSR,^c Sulfuro de Hidrógeno Biogénico^d.

^a **Metales Pesados.-** Metales con densidad mayor o igual a 5 g/cm³, algunos con efectos tóxicos sobre células.

^b **DAM.-** Drenaje Ácido de Mina, aguas de mina, de botaderos de desmonte y relaveras.

^c **BSR.-** Bacterias Sulfato Reductoras, son bacterias que tienen la facultad de reducir sulfato, sulfito o tiosulfato de manera no asimilatoria, utilizándolos como aceptores de electrones, produciendo como desecho metabólico sulfuro de hidrógeno.

^d **Sulfuro de Hidrógeno Biogénico.-** El H₂S obtenido biológicamente como producto de desecho metabólico de las BSR por reducción desasimilatoria del sulfato del ciclo del azufre.

ABSTRACT

The environmental problem that generates the Mine Acid Drainage (MAD) in general in our country when these are spilled without any treatment in the riverbeds as well as the acid drainages of abandoned mines (environmental passives) that for years did not have bigger importance are the ones that motivated the present research for the resolution of an environmental and social problem.

The Sulfate Reducing Bacteria (SRB) is responsible for the production of hydrogen sulfide (H_2S) in anaerobiosis starting from sulfates and a donor of electrons. The sulfide produced can be used to precipitate cationic bivalents metals, allowing the bio-remediation of polluted effluents.

The present thesis is sought to demonstrate the environmental technical efficiency of the use of sulfate reducing bacteria isolated from places bordering the discharge points in The Villa Wetlands for the treatment of the acid drainage of the Production Unit of Cerro de Pasco belonging to the mining company Volcan. It was used as the main source of the sulfate mine drainage and as donor of electrons and source of carbon and of energy for the growth of the SRB, the manures of corral birds, sheep and cattle.

The experimental trials were carried out as much for the chemical treatment as for the biogenic treatment for the first ones in batch reactors and continuous reactors and for the biogenic treatment in bioreactors anaerobes as much in systems batch as in systems in two stages for the generation of SRB and then in the contactor the reaction of precipitation of the heavy metals took place.

It was obtained with the chemical treatment removals of heavy metals: Copper (99.99%), iron (99.99%), lead (96.67%), zinc (99.93%) and of the sulfates it was possible to remove 73.14%, however the concentration of calcium in the drainage of mine treaty was increased significantly from 380 ppm up to 795 ppm because the treatment is carried out with lime to increase the pH from 2.21 up to 8.15 besides getting the precipitation of the heavy metals afore mentioned.

With the biogenic treatment in bioreactors batch was determined that the substrate of manure of corral birds had bigger efficiency that the other substrates evaluated for the removal of heavy metals as much from the drainage of natural mine as the synthetic since 99.99% of copper removal was reached, 99.56% of iron removal, 96.67% of lead

removal, 99.88% of zinc removal, 99.95% of calcium removal and regarding the sulfates ended up precipitating 80.29%.

And finally with the biogenic experiment in 2 stages in those that it was generated in the first bioreactor the sulfate from hydrogen when contacting 50 inoculate mL conformed by the consortium of sulfate-reducing bacteria PV-01 with 500 mL of means of cultivation API appropriate for the growth of the sulfate-reducing bacteria; as long as in the second reactor contacted the mine drainage with the gas generated in the first bioreactor with what was possible to obtain after 21 days precipitations of metals weighed in the following values: copper (99.99%), iron (99.99%), lead (96.67%), zinc (99.94%) and it was possible to remove 97.55% of the sulfates and 99.96% of calcium was removed.

The percentages of removal of metals obtained by the biogenic method were lightly bigger that those obtained with the chemical method, the additional environmental advantage that the biogenic treatment has is that hydroxide mud is not generated that is generated with the addition of lime in the precipitate ones together with the heavy metals.

Key words: Heavy metals^e, MAD^f, Sulfate reducing bacteria (SRB)^g, Biogenic hydrogen sulfide^h.

^e **Heavy metals** .- Metals with more density or similar to 5 g/cm³, some with toxic effects on cells.

^f **MAD** .- Mine Acid Drainage, mine waters, of tailings of it dismounts and dams.

^g **SRB** .- Sulfate reducing bacteria, is bacteria that has the ability to reduce sulfate, sulfite or tiosulfate in non assimilatory way, using them as acceptors of electrons, producing as metabolic waste Hydrogen sulfide.

^h **Biogenic Hydrogen Sulfide** .- The H₂S obtained biologically as product of metabolic waste of the SRB by reduction dissimilatory of the sulfate of the cycle of the sulfur.

CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1 Formulación del Problema y límites de la investigación

La generación del drenaje ácido de mina (DAM) es un problema común en los yacimientos polimetálicos peruanos que requiere especial atención. Este perjudica severamente la vida acuática de los ríos y la ecología de su entorno. En áreas donde existe mineralización sulfurosa no protegida, el principal problema de la calidad de agua por la actividad minera es generalmente debido a los efectos del drenaje ácido de mina no controlado. Una vez generado el drenaje ácido de mina es difícil y costoso su control, los efectos son a largo plazo, aún a perpetuidad, y afectarán, tanto al uso de aguas superficiales, debido a sus propiedades tóxicas sobre la fauna acuática como a las fuentes de aguas subterráneas debido a la migración de los lixiviados tóxicos.

Se puede apreciar los distintos casos de contaminación de cauces de ríos en nuestro país por mencionar algunos de ellos la contaminación del río Huallaga por fuentes de contaminación actuales y potenciales de las minas Pilar, Atacocha, San Miguel y Milpo que aportan sus DAM a dicho río, aunque ya cuentan con un Programa de Adecuación Medio Ambiental (PAMA), esto no quiere decir que ya no contaminen el río Huallaga. Otro caso de contaminación más cercano, es el de la cuenca del río Rímac que alberga una población grande y un amplio rango de actividades socio económicas que incluye la actividad minera establecida desde hace mucho tiempo; la generación hidroeléctrica; suministro de agua a comunidades incluyendo Lima; la irrigación de tierras agrícolas y la recepción de aguas de desecho tanto domésticas como industriales. La actividad minero metalúrgica en la cuenca del Río Rímac se sitúa principalmente en las provincias de Huarochiri y Lima, siendo los distritos de Chilca, San Mateo, Matucana, Surco, Huanza y Carampoma los de mayor concentración de labores. Los centros mineros más destacados de la zona se encuentran ubicados en Casapalca, Tamboraque, Millontingo, Pacococha, Colqui, Venturosa, Caridad, Lichicocha y Cocachacra.

Existen alrededor de 611 minas inactivas en el Perúⁱ, las cuales al encontrarse en estado de abandono se convierten en pasivos mineros, los mismos que causan significativos problemas ambientales debido principalmente a la generación de

ⁱ Según el Dr. Julio Bonelli Reporte presentado por el Ministerio de Energía y Minas de Perú , dato hasta junio del 2005

drenajes ácidos de mina, y se hace el problema aún más grave ya que los grupos mineros potencialmente responsables a menudo tienen insuficientes fondos para cubrir los costos del tratamiento de dichos drenajes ácidos de mina.

Los sistemas para el tratamiento de minas abandonadas deben además ser baratos de construir y operar. Los sistemas deben ser fiables y bastante efectivos para conseguir aguas superficiales de calidad estándar. Si bien es cierto que la remoción de metales pesados se ha practicado por años en nuestro país, estos se han basado principalmente en métodos fisicoquímicos, los cuales presentan limitaciones por el elevado costo y eficacia, actualmente existen algunos intentos de implementación de sistemas biológicos para el tratamiento de estos drenajes ácidos de mina.

Para el desarrollo de la presente tesis se tomaron muestras de drenaje ácido de mina de la unidad de producción de Cerro de Pasco perteneciente a la compañía minera Volcan S.A.A., la que actualmente viene tratando sus efluentes en una planta convencional de neutralización de las aguas ácidas con cal gracias a ello se adecuan a los límites máximos permisibles para efluentes mineros detallados en la Resolución Ministerial N°011-96-E.M./VMM del Ministerio de Energía y Minas, luego se vierte estos drenajes ácidos de mina tratados al río San Juan.

El tratamiento empleado actualmente con cal representa costos altos para las empresas mineras no tanto por el costo de la cal sino por las excesivas cantidades que se requieren para reducir el pH de los drenajes ácidos de mina, así por ejemplo se tiene que para el tratamiento del drenaje ácido de la mina de Cerro de Pasco que tiene un flujo promedio de 150 L/s se dosifican diariamente en promedio 70 toneladas de cal para neutralizar el drenaje ácido de mina desde un pH de 2.5 hasta alrededor de 7.8; por otro lado con este tratamiento químico se generan grandes cantidades de lodos de hidróxidos que son un nuevo problema ambiental por su disposición en rellenos de seguridad.

El tratamiento del drenaje ácido de mina a nivel nacional ha sido realizado en sistemas "Wetland's", aunque con ciertas carencias por un inadecuado diseño de los mismos, ya que muchos de ellos solo se limitan a copiar la tecnología y no tienen en consideración criterios técnicos y tampoco tienen en cuenta las condiciones climatológicas de nuestro país en épocas de lluvias que hacen inviable dichos sistemas, además hace falta trabajar de manera multidisciplinaria en la que

se interactúe el trabajo de profesionales de las áreas biológicas, químicas, metalúrgicas y ambientales.

En este sentido se ha pensado en sistemas más pequeños como es el empleo de bioreactores continuos para la generación de sulfuro de hidrógeno biogénico por acción de las bacterias sulfato reductoras que emplean distintas fuentes de carbono y energía, finalmente es el H_2S el que se empleará para precipitar el drenaje ácido de mina y de esta manera conseguir una mejor calidad de agua.

1.2 Planteamiento del Problema

¿Cuánto más eficiente desde el punto de vista técnico y ambientalmente resultará el tratamiento del drenaje ácido de la mina de Cerro de Pasco empleando el método biogénico respecto al método químico ensayado a escala de laboratorio?

1.3 Justificación

Es sabido que las aguas residuales son tratadas con seres vivos, para eliminar la contaminación, además se sabe de la existencia de bacterias sulfato reductoras (BSR) que producen sulfuro de hidrógeno como producto final de su metabolismo y este elemento al estar en presencia de metales pesados va a precipitarlos como sulfuro, disminuyendo la contaminación de los drenajes ácidos de mina tanto en acidez, metales pesados y sulfatos principalmente.

En el contexto social, la precipitación de sulfuros de metal obtenidos con el tratamiento del DAM con H_2S produce mejor calidad de agua respecto a los hidróxidos obtenidos con la precipitación con cal, disminuyendo de este modo el impacto ambiental que produciría el vertimiento de estos drenajes ácidos de mina a cursos de ríos aledaños a las unidades mineras, además con el tratamiento biogénico se estaría evitando el uso de tierras para la disposición de los lodos producidos con el tratamiento físico químico.

La justificación económica se fundamenta en que los metales precipitados con H_2S se pueden recuperar para su venta, cubriendo con ello el costo que implica la instalación y operación de los equipos.

Ambientalmente se conseguirá una reducción o eliminación de lodos debido a la remoción de metales pesados, obteniendo con ello residuos más estables y en menor cantidad comparado con el tratamiento con cal, además de un mayor tiempo de vida de los rellenos de seguridad.

En general el tratamiento planteado representa una mejor solución ambiental debido al reciclado de metales y a la obtención de productos de desecho más estables, por lo que se plantea tratar los lodos del DAM obtenidos de la precipitación con H_2S biogénico a fin de recuperar a los metales valiosos para su posterior comercialización, además de obtener aguas de mejor calidad a ser vertidas al cauce de los ríos. Luego el tratamiento tendrá 2 procesos uno biológico para la obtención del sulfuro de hidrógeno como producto del desecho metabólico de las bacterias sulfato reductoras y el otro proceso químico metalúrgico para la precipitación de sulfuros de metales a partir de reacciones de óxido reducción del sulfato de metal del drenaje ácido de mina y el sulfuro de hidrógeno obtenido biogénicamente. Y para tener referencia directa de las ventajas que representa este tratamiento biogénico se llevará a cabo simultáneamente pruebas de tratamiento de los mismos drenajes ácidos de mina con el método físico químico.

1.4 Originalidad

El presente proyecto de investigación es original en nuestro país ya que no se tiene referencia directa de la implementación de la tecnología de bioremediación planteada en esta tesis, a nivel industrial ni de investigación; si bien es cierto a nivel internacional no es novedoso ya que es una tecnología comercial, sin embargo ésta es similar a una caja negra en la que solamente se presentan los resultados que se obtendrían de emplear el tratamiento de drenajes ácidos de mina por precipitación con sulfuro de hidrógeno y la posterior recuperación de los metales valiosos de los lodos, más no a los principales parámetros y variables a considerar, ni el aprovechamiento de fuentes de carbono naturales que promuevan la obtención del sulfuro de hidrógeno biogénico.

En este sentido el tratamiento propuesto es innovador en nuestro país y ofrece una nueva tecnología para solucionar el grave problema al que se enfrentan la gran mayoría de empresas mineras en el Perú.

1.5 Importancia del tema en la solución de problemas concretos de la sociedad, la ciencia y la tecnología

Al ser una tecnología relativamente nueva en nuestro país y amigable con el medio ambiente, este proyecto será importante para la solución del problema de la sociedad por el vertimiento de efluentes de mina de mejor calidad con menor cantidad de metales pesados a los cauces de ríos, debido a que permite reducir o

eliminar los lodos de hidróxidos que se obtendrían con el tratamiento del DAM con cal (tecnología clásica actualmente empleada), evitando o minimizando con ello la disposición final de los mismos en rellenos de seguridad, prolongando su tiempo de vida; además de brindar la posibilidad de recuperar el metal o metales valiosos (interés económico) del DAM.

Es de importancia tecnológica debido a que a partir del mismo se podrán realizar investigaciones posteriores en las que se pueda escalar a nivel piloto e industrial y finalmente implementar esta tecnología a empresas mineras en las que el drenaje ácido de mina, es uno de los principales problemas que tienen debido a las regulaciones ambientales así como por el incremento de sus costos operativos para dicho tratamiento por medios convencionales; los cuales muchas veces son ineficientes en la remoción de metales y aniones en los niveles que exigen la Ley general de Aguas para su clase.

1.6 Hipótesis

1.6.1 Presentación de la Hipótesis

“El empleo de bacterias sulfatoreductoras (BSR) generadoras de H_2S en bioreactores continuos incrementa la eficiencia técnico ambiental en la reducción de metales pesados y sulfatos del DAM de la mina Cerro de Pasco respecto al método de neutralización química del DAM con cal a escala de laboratorio”.

1.6.2 Variables e indicadores

Variable dependiente

% de reducción de Sulfatos

% de reducción de metales pesados (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+})

Indicadores de la variable dependiente

Concentraciones iniciales de sulfatos, Cu^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} del DAM.

Concentración de sulfatos, Cu^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} del DAM tratada con método biológico

Concentración de sulfatos, Cu^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} del DAM tratada con método químico (cal)

Variable independiente

Actividad de las bacterias sulfatoreductoras

Indicadores de la variable independiente

Población de las bacterias sulfato reductoras

pH, acidez

Potencial de óxido-reducción (Eh)

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo General

- Determinar la eficiencia tecnológica ambiental del tratamiento del drenaje ácido de la mina Cerro de Pasco empleando el método biogénico y el tratamiento químico (con cal), a escala de laboratorio.

1.7.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar el drenaje ácido de la mina Cerro de Pasco.
- Aislar, identificar y cuantificar un consorcio de bacterias sulfato reductoras nativas de los Pantanos de Villa.
- Seleccionar las BSR que tengan mayor eficiencia en la producción de H₂S.
- Determinar la concentración óptima de H₂S a dosificar para la precipitación de sulfuros de los metales pesados de los DAM sintético y naturales.
- Determinar el grado de reducción de sulfatos y de metales pesados con el tratamiento biológico empleando H₂S biogénico.
- Determinar el grado de reducción de sulfatos y de metales pesados con el tratamiento químico empleando cal.

1.8 Antecedentes

Uno de los sistemas “wetland” que viene funcionando con éxito es el implementado en la Unidad Minera de Orcopampa (Arequipa)^j, en el que han conseguido

^j Beltrán Vilma, Comunicación personal

aprovechar el efecto sinérgico de plantas fitorremediadoras propias del lugar de la mina con las bacterias sulfato reductoras nativas existentes en dicho medio y su posterior obtención de aguas clarificadas y con niveles mínimos de metales pesados.

Palomino, Paredes y Villanueva, (2004)^k, a nivel laboratorio realizaron una serie de experimentos y lograron incrementar el pH de 2.39 a 7.23, una remoción de 94,8% de sulfatos; 99,60% de precipitación de hierro, 99,23% de plomo, y 98,57% de cobre empleando BSR y mecanismos de biosorción con especies fitorremediadoras (44 especies identificadas). Este sistema sinérgico se denomina sistema de humedales o “wetlands”, el humedal se implementó en la Cancha de Relave Mesapata (Huaráz).

Villachica et. al (2000) por su lado también han aportado valiosa información y patentado una nueva tecnología denominada NCD (Neutralización y Coagulación Dinámica) para el tratamiento del DAM basado en procesos fisicoquímicos desarrollados en Canadá, tecnología HDS (Lodos de Alta Densidad), actualmente esta tecnología viene siendo aplicada para descontaminar los ríos Yauli y Mantaro en la principal fuente de contaminación ácida que es el efluente del Túnel Kingsmill “que descarga de 1100 a 1800 L/s de agua ácida, en lo que probablemente constituye en mayor caudal de agua ácida del mundo”^l. En el tratamiento de drenajes ácidos de mina por el método NCD se neutraliza con cal y paralelamente se adiciona un coagulante sólido granular que permite la coagulación y sedimentación de los precipitados coloidales aprovechando el fenómeno de “recubrimiento de lamas” que ocurre en la flotación de minerales.

En un contexto internacional; Machemer et al. (1990); Kepler and McCleary (1994); Eger and Wagner (1995); Dietz and Stidinger (1996); Dvorak (1996); Sobelewski, (1996); Mueller et al. (1997) han construido bioreactores anaeróbicos de sustrato sólido y “wetland´s” de flujo subsuperficial para el tratamiento de DAM en minas abandonadas y Bolis et al. (1991); Dvorak et al. (1992); Whiting et al. (1994); Sikora et al. (1996) y Manyin et al. (1997) construyeron bioreactores en laboratorio.

Brock and Madigan (1991); Widdel (1988) señalan que numerosas reacciones abióticas y catalizadas microbiológicamente ocurren en estos sistemas, en tanto

^k“ Bioremediación de Drenajes Ácidos de Mina (DAM) mediante el sistema de humedales” , Palomino, Paredes y Villanueva (2004) Universidad Nacional Santiago Antunez de Mayolo (UNSAM)

^l Villachica, Llamas y Villachica Tecnología Nacional comprobada para el tratamiento de efluentes ácidos mineros

que Machemer and Wildeman (1992); McIntire et al. (1990) indican que la reducción del sulfato, mediada por las BSR, es principalmente responsable de la neutralización del pH y la remoción de sulfato y metales tóxicos.

Se han realizado varios experimentos con distintas fuentes de carbón y energía para el óptimo crecimiento de las bacterias sulfato reductoras, a pesar de ello aún no existe consenso entre los investigadores acerca de cuál es el óptimo.

Respecto a la producción de sulfuros, Alvarez (2005) en un sistema de cultivo batch empleando como sustrato paja de trigo y un consorcio de bacterias logró reducir la concentración de sulfatos de 31 a 18 mM, con una producción de 5.9 mM de sulfuros; y en un bioreactor de columna Chang et al. (2000) empleó como fuente de sustrato y soporte pedazos de roble, abono de hongos, papel y lodo, logrando disminuir la concentración de sulfatos de 26.9 a 20 mM con una producción de 26 mM de sulfuro.

Barnes et al. (1991) a principios de los 90 desarrolló un nuevo proceso para la remoción microbiana de sulfatos y metales pesados de aguas contaminadas extraídas por un sistema de control geohidrológico. Kolmert et al. (1997) se enfocó en la optimización de la producción de sulfuro de hidrógeno en un proceso anaeróbico continuo utilizando consorcios de bacterias sulfato reductoras inmovilizadas, para la remediación de aguas ácidas, el mismo demostró que el pH óptimo para la producción de H_2S se encontraba entre 7 y 8 a una concentración de sulfato en el medio de 15 mM.

Según Buisman et al. (1996) los sistemas de tratamiento de DAM con BSR no han permanecido a escala laboratorio, desde 1990 se han puesto en marcha varias plantas piloto en distintas partes del mundo. Barnes et al. (1991) señala que una de las primeras plantas fue montada en Holanda; con una capacidad de $9m^3$ y funcionó por 2 años, demostrando que los metales presentes en concentraciones de hasta 1 g/L podían ser removidos. Según Dvorak et al. (1992) en Pensilvania, Estados Unidos, se instaló una planta piloto, cuyos reactores fueron llenados con una mezcla de abono, heno, paja, mazorcas de maíz y trozos de madera, logró una remoción de Al, Cd, Fe, Mn, Ni y Zn del 95%. Sin embargo Kilborn Inc., (1996) resalta que el rendimiento de las plantas piloto puede estar influenciado por las características ambientales del lugar en que este sea instalado.

Comercialmente existe una empresa en Canadá dedicada al tratamiento de aguas ácidas de mina, recuperación de metales y control de soluciones denominado

BioteQ Environment Technologies Inc. en la que el sulfuro puede ser producido por reducción biológica de azufre elemental o de sulfato, utilizando cultivos de bacterias reductoras. Para ello la reducción de azufre elemental es de mayor interés actualmente debido a la simplicidad del proceso de un costo significativo menor de producir el sulfuro.

La primera planta comercial de BioteQ fue la de la Mina Caribou en New Brunswick donde una planta de BioSulfuro® se instaló en el 2001 aguas arriba de la planta de cal existente. La planta operó a lo largo del 2002, tratando un DAM subterráneo y produciendo un concentrado de zinc de alta ley para su venta, consiguiendo reducciones en el consumo de cal y en la producción de lodos de la planta de cal.

En Junio del 2004, BioteQ y Phelps Dodge Corporation firmaron un Acuerdo de Operación para la construcción y operación de una planta de BioSulfuro para la recuperación de cobre del drenaje ácido de mina procedente de los botaderos de la Mina Bisbee en Arizona. El costo de capital estimado, sin contingencia fue US\$1.9 millones.

Sin embargo, para minimizar los costos de operación de las plantas piloto es importante el uso de materiales de bajo costo. Varios desechos orgánicos han sido utilizados como donadores de electrones para la producción de sulfuro biogénico, Béchard et al. (1994) emplearon paja y heno, Wakao et al., (1979) utilizaron aserrín, Dvorak et al. (1992) utilizaron abono de champiñones, Prasad et al. (1999) emplearon hojas y lodo de aguas residuales, Chang et al. (2000) emplearon abono de champiñones, trozos de roble, periódico y lodo, Cocos et al. (2002) emplearon hojas, trozos de madera y excremento de aves de corral, y Frommichen et al. (2003) utilizaron paja de trigo.

CAPÍTULO II: BASES TEÓRICAS

2.1 El problema ambiental causado por la contaminación con metales pesados en el Perú

Como en la mayoría de países, no todas las minas en el Perú producen ácido. Existen tres factores principales que tienden a contribuir al potencial de generación de ácido y a la calidad del drenaje ácido de las minas en el Perú:

- la compleja configuración geológica, principalmente, en lo referente a vetas;
- la variada mineralogía con potencial para contribuir con diferentes contaminantes en el tiempo, y en diferentes lugares;
- la asociación del mineral con la pirita como el principal mineral sulfurado.

Una característica exclusiva de los depósitos del norte y centro del Perú es la abundancia de la enargita (Cu_3AsS_4), un mineral comparativamente raro. Tal como lo describe Hulburt y Klein (1971), la enargita ".se encuentra en vetas y depósitos de reemplazo formado a temperaturas moderadas, asociada con la pirita, esfalerita, bornita, galena, tetrahedrita, covelita y calcocita". Debido a estas características especiales de los minerales de Perú tanto en el norte, centro y sur es que se generan los actuales problemas ambientales. Por ejemplo, las actividades de extracción en minas de cobre en Cuajone y Toquepala, localizadas en el sur del país, exponen grandes cantidades de contaminantes como sulfuros minerales Cu_3S_4 , que producen el drenaje ácido de mina cuando se ponen en contacto con agua y oxígeno. Estos residuos mineros de la extracción de cobre y de las operaciones de las refinerías contaminaban el río Locumba. Otro problema sabido es la contaminación del lago Junín y el río de Mantaro, que indirectamente, reciben efluentes de la mina de Colquijirca.

Otra característica de la minería en el Perú que contribuye a la reactividad de los relaves es la necesidad de un grado de molienda muy fino para poder ejecutar una adecuada recuperación por flotación de estos minerales complejos.

De aproximadamente 180 minas operativas en el Perú (grande, mediana y pequeña minería) unas 25 a 30 presentan un declarado problema de drenaje ácido de mina. Es probable que existan otras concesiones que actualmente generen ácido pero no se posee información al respecto. Con frecuencia, éste es el caso de las áreas antiguas y abandonadas de las minas activas y también de las áreas

mineras de larga explotación como Cerro de Pasco, Huancavelica y Ayacucho. Hay pocas minas operativas que tienen un potencial muy bajo de drenaje ácido de mina debido tanto a la geología favorable como al hecho de que están localizadas en áreas con un balance neto de agua negativo. Para el remanente de las minas operativas, el potencial de generación ácida en el futuro no ha sido determinado.

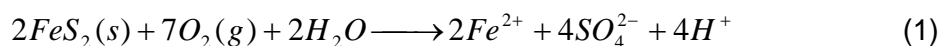
Para mejorar el impacto ambiental causado por los drenajes ácidos de las minas de nuestro país se han desarrollado programas ambientales en los cuales se invierten grandes cantidades de dinero, pero la mayoría de estos tratamientos son químicos (tratamiento del DAM por precipitación con cal), sin desmerecer el efecto positivo del mismo, sin embargo se puede tener significativos ahorros con la implantación de sistemas biológicos tanto de fito como de bioremediación adaptadas a las situaciones específicas de cada drenaje ácido de mina.

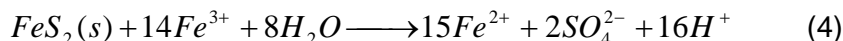
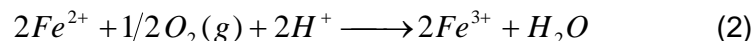
Un tratamiento pasivo fue empleado para tratar el DAM en Orcopampa, Arequipa. Se utilizó un sistema "wetland", donde las plantas acuáticas tal como el *Juncus imbricatus* "totora", y algas del género *Cianophyta* y *Clorophyta* son las que aportan el oxígeno al proceso. Los agentes contaminadores presentes en el DAM tales como Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} fueron reducidos considerablemente y el efluente final fue utilizado para fines agrícolas (Beltrán, Vilma, 2004).

2.2 Generación de aguas ácidas

Nordstrom y Alpers (1999) describen el proceso de oxidación de la pirita como el principal responsable de la formación de aguas ácidas; esta oxidación se ve favorecida en áreas mineras debido a la facilidad con la que el aire entra en contacto con los sulfuros -a través de las labores mineras de acceso y por los poros existentes en las pilas de estériles y residuos- así como al incremento de la superficie de contacto de las partículas. Dichos autores consideran que los factores que más afectan a la generación del drenaje ácido de mina son el volumen, la concentración, el tamaño de grano y la distribución espacial de la pirita.

Las reacciones que intervienen en la oxidación de la pirita pueden ser representadas por las siguientes cuatro ecuaciones (Skousen et al., 1998; Nordstrom y Alpers, 1999; Mills, 1999; USEPA, 1996 y 2000; entre otros).





En la reacción de oxidación de la pirita (1) se produce Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ . Esta reacción provoca un incremento en el total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez, que irá asociado a una disminución del pH, a menos que sea neutralizada la acidez generada. Si el ambiente circundante es lo suficientemente oxidante, entonces muchos iones ferrosos se oxidarán a iones férricos (etapa 2). Por lo general, por encima de un pH alrededor de 3, el ión férrico formado precipita mediante hidrólisis como hidróxido (3), disminuyendo por tanto el Fe^{3+} en solución, mientras que el pH baja simultáneamente. Por último, algunos cationes férricos (Fe^{3+}) que se mantienen en solución, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita y formar Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ (4).

Cinéticamente, la oxidación de la pirita (1) en un principio es un proceso lento, que acaba con el hierro liberado precipitado como hidróxido (3) al ser todavía relativamente alto el pH. Progresivamente la capacidad neutralizadora del medio va disminuyendo, y al alcanzar el pH el valor de 3,5 ya deja de formarse el hidróxido y la actividad del Fe^{3+} en solución se incrementa. A este pH, además, las bacterias catalizan y aceleran la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (2) en varios órdenes de magnitud. Es entonces cuando la reacción (4) de oxidación de la pirita por el Fe^{3+} empieza a tener lugar, siendo la causa de la rápida oxidación de la pirita a pH ácido.^m

La geoquímica de las aguas ácidas de mina es un fenómeno complejo al haber diversos procesos físicos, químicos y biológicos jugando un papel importante en la producción, liberación, movilidad y atenuación de los contaminantes. En el trabajo de Nordstrom y Alpers (1999) se presenta una relación exhaustiva de procesos específicos que han estudiado y comprobaron que contribuyen en su conjunto en la geoquímica de las aguas ácidas de mina, estos procesos son los siguientes:

1) la oxidación de la pirita, 2) la oxidación de otros sulfuros, 3) la oxidación e hidrólisis del hierro disuelto y otros metales, 4) la capacidad neutralizadora de la ganga mineral y roca encajante, 5) la capacidad neutralizadora de las aguas

^m López Pamo, E. et al.2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. Boletín Geológico y Minero, 113 (1): 3-21 ISSN: 0366-0176

bicarbonatadas, 6) la disponibilidad de oxígeno, 7) la disponibilidad de agua líquida o en forma vapor, 8) la localización y forma de zonas permeables en relación con las vías de flujo, 9) las variaciones climáticas (diarias, estacionales o episodios de tormentas), 10) la formación de eflorescencias y su redisolución, 11) el calentamiento por conducción y radiación de calor generado en diversas reacciones exotérmicas (oxidación de la pirita, disolución de sales solubles y la dilución de un ácido concentrado), 12) la temperatura, 13) la acción de catálisis de las bacterias, 14) la adsorción microbiana de metales, 15) la precipitación y disolución de minerales durante el transporte, 16) adsorción y desorción de metales durante el transporte, 17) fotoreducción del hierro, 18) la formación de complejos orgánicos, y 19) los procesos microambientales sobre superficies o en torno a organismos.

La importancia que tiene el problema de la formación de aguas ácidas ha llevado a desarrollar y establecer una serie de ensayos capaces de determinar el potencial generador de acidez de los residuos mineros. La USEPA (1994) en un documento técnico sobre predicción de drenajes ácidos de mina hace un análisis de cada uno de los tipos de ensayos empleados en la predicción del potencial generador de ácido: estáticos, cinéticos y modelos matemáticos. Los ensayos estáticos predicen la calidad de los drenajes ácidos de mina mediante la comparación entre la capacidad de neutralización y el potencial de generación ácida. Los ensayos cinéticos se basan en reproducir en laboratorio los procesos y las condiciones de los lugares de mina que pueden generar acidez, dando información sobre el rango de producción ácida; estos ensayos conducen a confirmar los resultados de los ensayos estáticos, requieren de mayor tiempo y son más costosos que éstos. Por último, el modelamiento matemático permite predecir la calidad de las aguas y la generación de los drenajes ácidos de mina, mediante la simulación para largos períodos de tiempo de todas las variables y condiciones que afectan a la formación de drenajes ácidos de mina.

2.3 Caracterización de los drenajes ácidos de mina

La caracterización precisa del drenaje ácido de mina es muy importante para efectuar la correcta selección y dimensionamiento de los dispositivos operacionales que configuran el conjunto del tratamiento pasivo. Una adecuada caracterización debe incluir la medida precisa y representativa del caudal, y de al menos los parámetros químicos siguientes: pH in situ, pH en laboratorio,

alcalinidad total, acidez o alcalinidad neta (expresadas todas como CaCO_3); además de contenidos de Fe^{2+} , Fe total, Al, Mn, $\text{SO}_4^{=}$ y conductividad (Hyman y Watzlaf, 1995). Estos autores consideran deseable analizar también el Ca, Mg, Na, Cl, K, Br y Zn, lo que permite en la mayoría de los casos efectuar un correcto balance iónico. El conjunto de estas medidas se ha de registrar al menos durante un año hidrológico.

La “acidez” y la “alcalinidad” de un drenaje ácido de mina son parámetros básicos en la selección del tipo de tratamiento pasivo; representan la capacidad de esas aguas para neutralizar una base o un ácido. Que una solución presente acidez o alcalinidad está en función de que predomine en ella su acidez total o su alcalinidad total, hablándose entonces con más precisión de soluciones con acidez o alcalinidad neta.

$$\text{acidez/alcalinidad neta} = \text{acidez total} - \text{alcalinidad total} \quad (5)$$

La acidez total representa la concentración de iones hidrógeno libres (los que definen el pH), junto con los iones hidrógeno que se pueden generar por la oxidación e hidrólisis de los metales que contiene la solución, tales como Fe, Al, Mn, Zn, etc., a través de la reacción:



En la práctica, lo que se mide en el laboratorio es la acidez neta y la alcalinidad total, deduciéndose la acidez total mediante la ecuación (5). La acidez y la alcalinidad se suelen medir como equivalentes de CaCO_3 . La acidez medida en el laboratorio generalmente representa la acidez neta, ya que se suele efectuar la valoración con CaCO_3 después de haber añadido H_2O_2 y calentado la muestra para promover la total oxidación e hidrólisis de todos los metales.

La acidez total teórica puede ser calculada si se conoce el pH y la concentración de cada uno de los cationes que generan acidez. La acidez total sería la suma de la acidez atribuible a los iones H^+ y la potencial de los cationes metálicos (Me^{+n}). El cálculo se hace mediante la fórmula siguiente considerando que la reacción transcurre equivalente a equivalente:

$$\text{acidez total equivalente } \text{CaCO}_3 \text{ (mg/L)} = \sum \text{Me}^{+n} \text{ (mg/L)} \cdot (50,045 / \text{Pa}_{\text{Me}}) \cdot n \quad (7)$$

donde:

$P_{a_{Me}}$: Peso atómico del metal y 50,045 es un factor de conversión resultado de dividir el $P_{m_{CaCO_3}}$ por su valencia.

En el caso del pH se tiene que la concentración de iones H^+ es igual a 10^{-pH} . Hay que tener en cuenta que la acidez total así calculada no considera el efecto de los iones complejos, frecuentes a pH neutros, y que no producen acidez. Al estar contabilizados los cationes de estos complejos en un análisis químico convencional se puede presentar diferencias entre la acidez total teórica y la deducida usando la ecuación (5).

La alcalinidad total de una solución generalmente está representada por los iones hidróxido y bicarbonato, y se suele medir directamente en laboratorio.

Que un drenaje ácido de mina presente alcalinidad neta significa que una vez que se ha llevado a cabo la oxidación e hidrólisis de los metales que pueden generar iones hidrógeno libres aún presenta cierta capacidad para neutralizar cierto volumen de un ácido.

2.4 Control del drenaje ácido de minas

Los métodos para el control del drenaje ácido de minas se pueden clasificar en tres categorías:

- Métodos Primarios o Preventivos
- Métodos Secundarios o de contención
- Métodos Terciarios o de remediación

2.4.1 Métodos preventivos

El objeto de los métodos preventivos es detener o reducir drásticamente la velocidad de la generación de ácido. Esto se puede realizar, impidiendo el contacto de los sulfuros con el agua o el aire, o ambos, eliminando las bacterias responsables de la catálisis de las reacciones o controlando otros factores que influyan sobre las reacciones, tal como el pH, por adición de álcali al sistema.

Dentro de esta categoría se encuentran los siguientes métodos:

- Remoción de sulfuros/aislamiento
- Exclusión del oxígeno por recubrimiento con agua
- Cubiertas de agua en estructuras de contención

- Disposición en lagos naturales
- Disposición de relaves en el mar
- Cubiertas de agua soportadas biológicamente
- Exclusión del oxígeno por cubiertas secas y sellado
- Cubiertas orgánicas
- Aditivos Alcalinos
- Bactericidas

En la siguiente tabla se resumen algunos de los métodos preventivos de formación de drenajes ácidos de mina.

Tabla. 2.1 Métodos preventivos de formación de DAM

MÉTODO	OBJETIVO	MEDIDA DE CONTROL
Barrera	Eliminación o aislamiento de los sulfuros	Acondicionamiento e impermeabilización de los estériles y residuos
		Biólxivación
		Retirada física de los sulfuros
		Revegetación de terrenos
	Exclusión del agua	Cunetas de desvío del agua
		Remodelado de la superficie
Químico	Control del pH	Recubrimiento y sellado
		Depósitos subacuáticos (inundación)
		Recubrimiento y sellado
		Adición de materiales alcalinos y fosfatos
Inhibición bacteriana	Control y supresión de la acción bacteriana	Empleo de dispositivos rellenos con material carbonatado
		Mezcla de los materiales ácido/base y vertido selectivo
		Aplicación de bactericidas
		Adición de fosfatos

Fuente: Escobar, B. (2008)

2.4.2 Métodos de contención

Ayudan a prevenir o reducir la migración de drenajes ácidos de mina al ambiente. Se utilizan fundamentalmente para remover los iones metálicos que migran al ambiente.

Se pueden señalar los siguientes métodos:

- Desviación del agua superficial.
- Interceptación de aguas subterráneas.
- Reducción de infiltración.

2.4.3 Métodos de remediación

Constituyen el tercer nivel de control y su objeto es recolectar y tratar el drenaje contaminado.

Los métodos pueden ser:

- a) Sistemas activos, los cuales requieren operaciones continuas como una planta de tratamiento químico.
- b) Sistemas pasivos, los cuales funcionan sin un ajustado control.

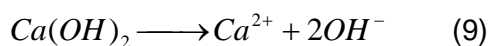
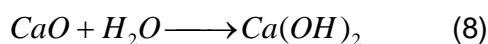
Los tratamientos químicos ofrecen un método seguro de corto término, pero no sirven para minas redundantes. En estos casos, los sistemas de tratamiento pasivo son considerados como una alternativa.

2.5 Remoción de metales pesados con cal

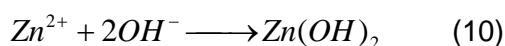
2.5.1 Bases del tratamiento con cal

El principio de la neutralización con cal se basa en la insolubilidad de los metales pesados en condiciones alcalinas. A un pH controlado alrededor de 9.5 precipitan metales tales como hierro (Fe), zinc (Zn) y cobre (Cu). Otros metales tales como el níquel (Ni) y cadmio (Cd) requieren un pH mayor, en el rango de 10.5 a 11 para precipitar los hidróxidos (Ver figura 2.1). La principal diferencia entre los procesos de tratamiento con cal es el método empleado para separar los sólidos y los lodos que se forman. El efluente químico resultante es muy similar para todos los procesos de tratamiento con cal.

La disolución de la cal es el primer paso del proceso de neutralización. La cal debe ser hidratada y es normalmente alimentada al proceso como una pasta. La cal hidratada diluida entonces incrementará el pH. Las dos siguientes ecuaciones ilustran esas reacciones:



El incremento del pH entonces promueve la generación de iones hidroxilo (OH^-) los cuales precipitan los metales. La siguiente reacción muestra la reacción de precipitación del Zn por ejemplo:



Entre los metales que precipitan como la reacción (3) se encuentra el hierro ferroso. Desafortunadamente, los hidróxidos ferrosos no son tan estables como los hidróxidos férricos cuando el lodo es expuesto a aguas ácidas o precipitación natural. Por esta razón, a menudo se aplica aireación para oxidar el hierro a la forma más estable, mediante la siguiente ecuación:

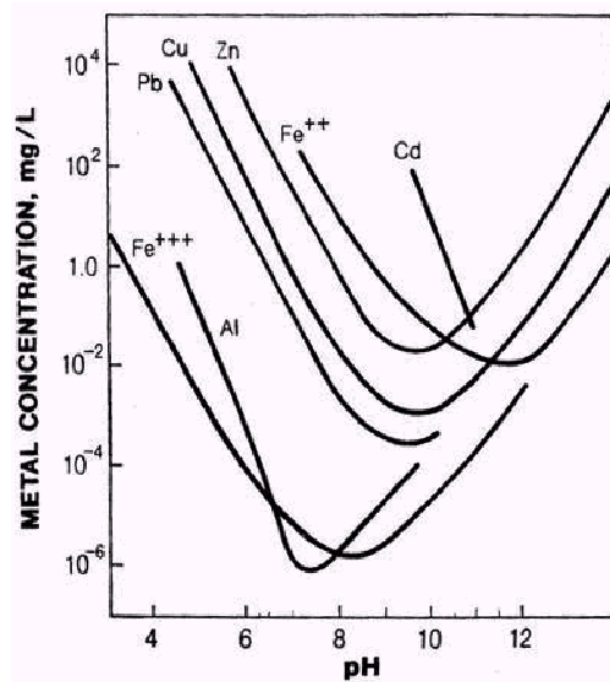
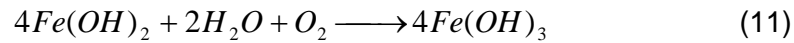
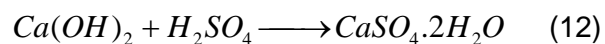


Fig. 2.1 Hidrólisis de metales

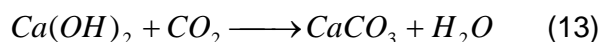
Fuente: Aubé & Zinck (2003)

Un producto común de la neutralización con cal es el yeso. La precipitación del yeso ocurre cuando el DAM es a menudo rico en sulfatos y el calcio adicionado de la cal promueve un buen producto de solubilidad sobre la saturación. La reacción que ocurre es la siguiente:



Otro producto común de la neutralización con cal es el carbonato de calcio. El carbono inorgánico de esta reacción puede provenir del mismo DAM o ser resultado del dióxido de carbono del aire, el cual es disuelto durante la aireación. Este dióxido de carbono se convierte a bicarbonato y luego parcialmente a carbonato debido al pH alto. La fracción de carbonato precipitará con altos contenidos de calcio del lodo en forma de calcita

(carbonato de calcio). Esta calcita puede jugar un rol importante en la estabilidad de producto final de lodos debido a que este promueve el potencial de neutralización al lodo. Este es también un indicador de la eficiencia del proceso con cal: un proceso de neutralización más eficiente producirá menos calcita.



2.5.2 Procesos de tratamiento con cal

Existen distintos procesos de tratamiento con cal desde los más simples hasta los más complejos y recientes. Los métodos más antiguos a menudo usan cal de manera menos eficiente y no tienen un buen control del sistema de tratamiento. Los procesos más recientes requieren gran inversión de capital pero son considerablemente más eficientes en el uso de cal y la producción de residuos.

El tratamiento de efluentes ácidos consiste, básicamente, en la elevación del pH para neutralizar el ácido libre y precipitar los metales disueltos; los precipitados obtenidos son coloidales y normalmente no densifican más allá de 1% en sólidos.

Los metales precipitados obtenidos durante todo el proceso son desechos típicamente identificados como “lodos”. Este lodo debe ser dispuesto en un ambiente de manera aceptable. Como los costos de disposición de lodos pueden ser muy elevados, usualmente se justifica una mayor inversión de capital debido a los significativos ahorros en costos de operación.

Los distintos procesos de tratamiento del más simple al más complejo son:

- Poza de tratamiento
- Tratamiento in situ (Pit treatment)
- Tratamiento en línea y co-deposición
- Planta de tratamiento convencional
- Proceso Lodos de alta densidad (HDS)
- Proceso Lodos de alta densidad GECO
- Proceso Neutralización Coagulación Dinámica (NCD)

- Proceso de neutralización en etapas (staged-neutralization process)

A continuación se van a describir 3 de estos procesos ya que para fines de la presente tesis se adaptará el proceso de neutralización convencional.

2.5.2.1 Planta de tratamiento convencional

La planta de tratamiento convencional es una donde el DAM es neutralizado en un tanque de mezcla con adición controlada de cal para llegar al pH deseado (Ver Fig 2.2). El lodo es entonces contactado con un floculante de polímero diluido y se alimenta a un clarificador para la separación de la fase sólida de la líquida. El lodo es colectado de la parte inferior del clarificador y este es bombeado a un área de almacenamiento o filtrado a presión para incrementar su densidad y así mejorar el transporte. El líquido clarificado sobrenadante puede normalmente ser liberado directamente, pero a menudo se usa un sistema de filtro de arena o una poza de pulido para reducir los residuos sólidos suspendidos.

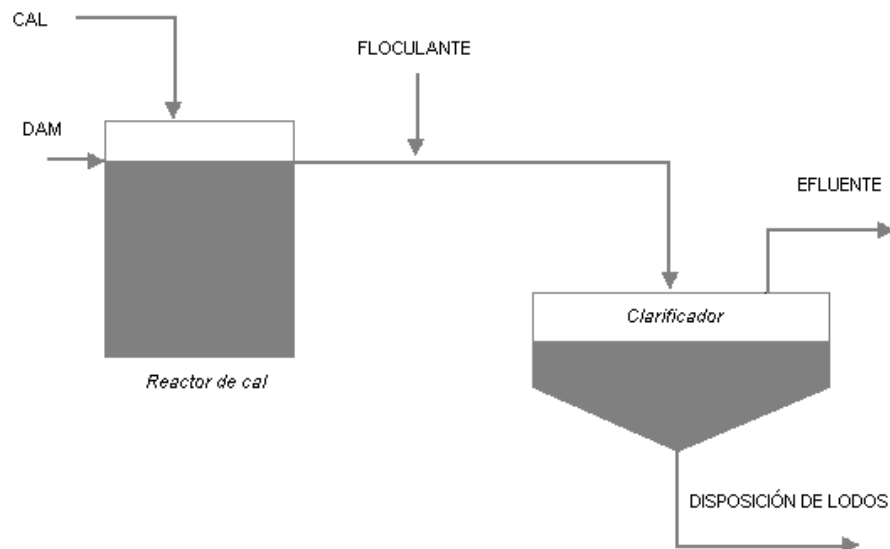


Fig 2.2 Tratamiento convencional de neutralización de DAM

Fuente: Villachica y otros (2005)

Este proceso normalmente tiene una mejor eficiencia que el tratamiento en situ o en pozas, aunque este no es tan eficiente como el proceso de HDS donde el lodo es reciclado.

2.5.2.2 Proceso lodos de alta densidad (HDS)

Actualmente es el proceso estándar más empleado a nivel industrial para el tratamiento del DAM.

En lugar de contactar la cal directamente con el DAM, este sistema contacta los lodos recirculados con los lodos de la cal para neutralización.

Antes de controlar contaminantes, lo ideal es reducir al mínimo el consumo de agua, optimizar su recuperación y recirculación.

En lo que respecta al tratamiento del DAM mediante procesos de neutralización, para precipitar los metales disueltos se suelen utilizar diversos neutralizantes tales como la cal, soda cáustica y caliza.

El diagrama de flujo típico seguido para el tratamiento del DAM mediante el proceso de lodos de alta densidad es el siguiente:

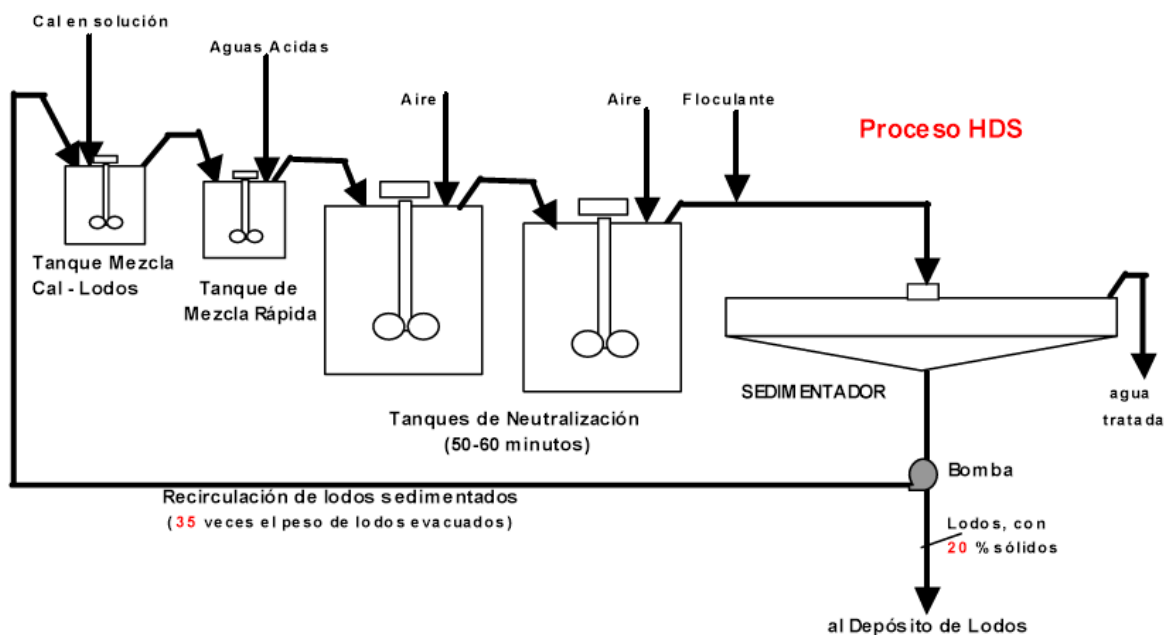


Fig. 2.3 Tratamiento de DAM por proceso de lodos de alta densidad

Fuente: Villachica y otros (2005)

Con este proceso HDS se logran densidades de 20% de sólidos mediante una gran recirculación y oxidación de los precipitados que demandan tiempos de retención en el orden de 50 a 60 minutos. Como consecuencia las plantas son voluminosas y requieren bastante energía.

La figura 2.4 representa un sistema de neutralización, compuesto de un silo de cal, un dosificador, un tanque de preparación del reactivo y dos reactores en donde se promueve la corrección del pH. En este caso, son reactores con aeración, con el objetivo de promover la oxidación del hierro, transformando al ión Fe^{2+} en Fe^{3+} , menos soluble. De inmediato el efluente pasa por un clarificador, en donde se agrega un coagulante con la finalidad de promover la precipitación de los hidróxidos metálicos; este precipitado se presenta en forma de pulpa con cerca de 4% de sólidos, que se dispone en un lecho de drenaje con la finalidad de desagüe. Parte del precipitado se reaprovecha. Este sistema, utilizado en una mina desactivada en Quebec, tiene gran eficiencia en la remoción de metales, alcanzando más de 99% para hierro, cobre o zinc.

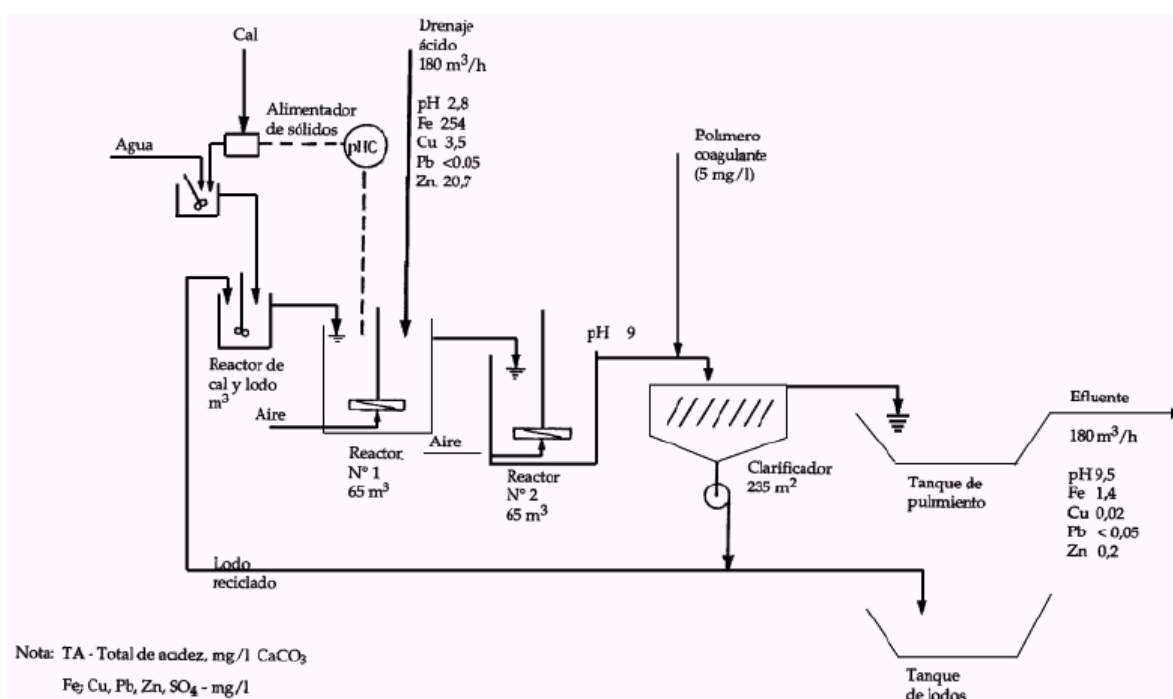


Fig. 2.4 Sistema de neutralización de agua ácida

Fuente: Environment Canadá, (1987)

2.5.2.3 Proceso Neutralización Coagulación Dinámica (NCD)

El proceso NCD emplea un coagulante sólido externo para densificar los precipitados coloidales obtenidos en la neutralización; el mecanismo de adsorción es fundamentalmente electrostático y depende de la carga superficial de los coloides y de las partículas.

Pueden actuar como partículas colectoras el relave, escoria granulada, caliza fina, sílice, magnetita, dependiendo de su carga superficial, disponibilidad, costo y capacidad para adsorber los precipitados coloidales.

Este proceso de coagulación es rápido, generalmente toma menos de 1 minuto, y la velocidad de sedimentación se incrementa notablemente dependiendo de la densidad y tamaño de la partícula colectoras. Como consecuencia de ello el tiempo de tratamiento se reduce al tiempo estrictamente requerido para la neutralización, es decir en el orden de 5 minutos.

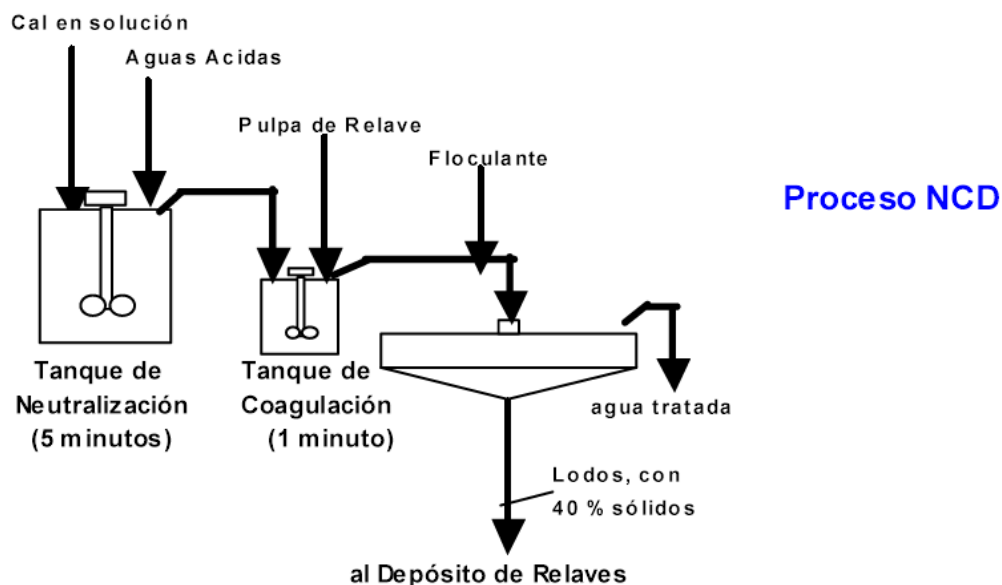


Fig. 2.5 Tratamiento de DAM por proceso de neutralización coagulación dinámica

Fuente: Villachica y otros (2005)

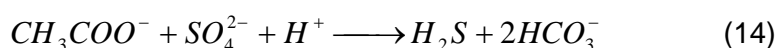
2.6 Remoción de metales pesados con Sulfuro de Hidrógeno Biogénico

2.6.1 Bacterias Sulfato Reductoras

Las bacterias sulfato-reductoras son un grupo muy heterogéneo de organismos heterótrofos anaerobios facultativos. Algunos autores como Widdel y Hansen (1991) consideran que las bacterias sulfato-reductoras son estrictamente anaerobias y sostienen que, por lo general, son muy sensibles a los medios óxicos y mueren de forma más o menos rápida expuestos a éstos. Sin embargo, estudios recientes apuntan hacia la tesis de que la respiración del oxígeno limita la actividad de las bacterias sulfato-

reductoras mediante la competencia por los sustratos orgánicos y no tanto por la toxicidad del oxígeno (Norsker et al., 1995).

Las BSR producen aproximadamente 2 moles de alcalinidad por mol de sulfato que es reducido (Frank, Paul, 1999); la cantidad exacta de alcalinidad varía con la estructura del donador de electrones. Un ejemplo de la reacción con acetato como donador de electrones muestra este ratio de producción de alcalinidad (Reacción 14):



Un mol de sulfuro es generado por mol de reducción de sulfato, y el sulfuro precipitará los metales pesados con bajo producto de solubilidad del sulfuro de metal (Reacción 15):



donde Me^{2+} simboliza un metal pesado divalente.

Rai et al. (1991); Macaskie & Dean (1989); Huang & Morehart (1990); Avery & Tobin (1993); Brady & Duncan, (1994); Krauter et al. (1996), Veglio et al. (1997), y Kosolapov et al. (2004)ⁿ señalan que los métodos biológicos para la remoción de metales pesados comprenden procesos como transporte a través de la membrana celular, biosorción a la pared celular y atrapamiento en cápsulas extracelulares, precipitación por inducción metabólica, complejación y reacciones de óxido reducción.

Todos los sistemas de reactores microbianos requieren una fuente de carbono y un soporte que permita el crecimiento bacteriano, puesto que se han encontrado relaciones cuantificables entre la actividad de BSR y los parámetros físicos del soporte (Lyew & Sheppard, 1997).

2.6.1.1 Definición

Son las bacterias que tienen la facultad de reducir sulfato, sulfito o tiosulfato de manera no asimilatoria, utilizándolos como aceptores de electrones, produciendo como desecho metabólico ácido sulfhídrico (H_2S).

ⁿ Tomado de la Tesis de Post grado: Precipitación de metales pesados con sulfuro de hidrógeno biogénico producido a partir de la degradación anaeróbica de material celulósico y xilanósico, por Chávez, Georgina Universidad Mayor San Andrés, Bolivia (2006).

2.6.1.2 Géneros

Actualmente se han reconocido diez géneros de bacterias desasimilativas reductoras de sulfato, subdivididos en dos grandes grupos fisiológicos (según su metabolismo), es decir, si oxidan o no el acetato como fuente de carbono y energía.

Tabla 2.2 Bacterias reductoras de sulfato

GRUPO/GENERO	RASGOS FENOTIPICOS SOBRESALIENTES			
	GRAM	MORFOTIPO	ESPORAS	CAPACIDAD CRECIMIENTO AUTOTROFICO
GRUPO - I (No Oxidan Acetato)				
<i>Desulfovibrio</i>	-	bacilos curvos	-	+
<i>Desulfomicrobium</i>	-	bacilos	-	-
<i>Desulfobotulus</i>	-	vibrios	-	-
<i>Desulfotomaculum</i>	-	bacilos	+	-
<i>Archaeoglobus</i>	*	pleomórfico	-	-
<i>Desulfobulbus</i>	-	ovoide	-	-
<i>Thermodesulfobacterium</i>	-	bacilos	-	-
GRUPO - II (Oxidan Acetato)				
<i>Desulfobacter</i>	-	bacilos	-	-
<i>Desulfobacterium</i>	-	bacilos	-	+
<i>Desulfococcus</i>	-	cocos	-	+
<i>Desulfonema</i>	+	filamentos	-	+
<i>Desulfosarcina</i>	-	cocos	-	+
<i>Desulfoarculus</i>	-	vibrios	-	-

Fuente: Kolmer et. al (2000)

1. GÉNEROS DEL GRUPO I *Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus*: Utilizan fundamentalmente lactato, piruvato, etanol, o ciertos ácidos grasos como fuentes de energía y de carbono, reduciendo el sulfato a sulfuro de hidrógeno.
2. GÉNEROS DEL GRUPO II: *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina* y *Desulfonema*: Están particularmente especializados en la oxidación de ácidos grasos, en particular del acetato, reduciendo el sulfato a sulfuro.

2.6.1.3 Características

Aunque son morfológicamente diversas, las bacterias reductoras de sulfatos se pueden considerar un grupo unificado fisiológicamente, del mismo modo que las bacterias metanogénicas o fototróficas.

- Las BSR están representadas tanto por microorganismos heterótrofos, por ejemplo *Desulfovibrio desulfuricans*, como autótrofos, por ejemplo *Desulfobacterium macestii*.
- Las BSR también se caracterizan por ser anaerobias obligadas, se deben usar técnicas anaeróbicas estrictas en su cultivo.
- Las *Desulfuromonas* difieren de las *Campilobacter* en que son anaerobios obligados y utilizan solamente azufre como aceptor de electrones.

2.6.1.4 Hábitat

Estas bacterias se encuentran ampliamente distribuidas en ambientes anóxicos tanto acuáticos como terrestres:

- Se encuentran en el nivel subsuperficial de ambientes acuáticos como sedimentos o aguas profundas que se vuelven anóxicas.
- También se encuentran en lodos y sedimentos de plantas industriales petrolíferas.
- En biofilms metálicos de conducciones industriales donde producen procesos de corrosión.
- En heces del hombre y animales.
- En frutas en estado de descomposición.
- Ocasionalmente en ambientes hipersalinos y termófilos.

2.6.1.5 Fuentes de energía y nutrición

Gottschalk (1986) y Vincke et al. (2000) presentan dos grupos principales de bacterias sulfato-reductoras (Tabla 2.2). El primer grupo lo comprenden especies cuyo metabolismo implica la oxidación incompleta del sustrato orgánico a acetato, mientras que el segundo grupo abarca aquellos

microorganismos capaces de oxidar completamente la materia orgánica excretando dióxido de carbono. En general, las bacterias que realizan la oxidación incompleta se caracterizan por ser nutricionalmente menos versátiles que las especies oxidantes completas y presentar velocidades de crecimiento más rápidas (Vincke et al., 2000).

BSR no oxidantes de acetato: las fuentes de energía que utilizan son el malato, formiato y alcoholes como metanol, etanol, propanol y butanol, oxidándolos hasta acetato como producto final y excretan ácido graso.

BSR oxidantes de acetato: oxidan lactato, succinato e incluso benzoato para producir CO₂

Tabla 2.3 Clasificación de las bacterias sulfato-reductoras de acuerdo a su metabolismo

Clasificación	Aceptor de electrones	Dador de electrones	Ejemplo (forma, ancho/ μ m, largo/ μ m)
Grupo I Oxidantes incompletos, excreción de acetato	Compuestos oxidados de azufre	Lactato, formato, propionato, butirato, piruvato, hidrógeno molecular Cadenas largas y cortas de ácidos grasos, alcoholes, compuestos aromáticos, hidrógeno molecular	<i>Desulfovibrio</i> (vibrio, 0.5-0.8, 1.5-2.0) <i>Desulfotomaculum</i> (varilla, 0.7-1.2, 2-4) <i>Desulfomonas pigra</i> (varilla, 0.8-1.3, 1.2-5.0) <i>Desulfovibrio thermophilus</i> (varilla, 0.5, 1.2-2.5) <i>Desulfolobus</i> (varilla u óvalo, 0.6-1.3, 1.5-2.5)
Grupo II Oxidantes completos, excreción de CO ₂	Compuestos oxidados de azufre	Cadenas ramificadas de ácidos grasos, acetona, compuestos fenólicos, sustratos mencionados para el grupo I	<i>Desulfococcus</i> (esfera, 1.5-3.0) <i>Desulfobacterium</i> (varilla u óvalo, 0.7-2.0, 1.5-2.8) <i>Desulfonema</i> (filamento, 2.5-8.0, 500-1000, longitud de una célula 2.5-3.0)

Fuente: Vincke et al. (2000).

La reducción de los sulfatos (también denominada respiración de los sulfatos) es un proceso de reducción disimilativa. El ión sulfato es utilizado como aceptor de electrones en la oxidación de materia orgánica de bajo peso molecular, generalmente subproductos de la fermentación anaerobia (Widdel y Hansen, 1991, Vincke et al., 2000), y el sulfuro de hidrógeno resultante se desprende hacia el medio como residuo del proceso (Gottschalk, 1986).

2.6.2 Ciclo Redox del azufre para obtención de sulfuro de hidrógeno biogénico

2.6.2.1 Ciclos biogeoquímicos

En estos ciclos, intervienen distintos tipos de organismos: bacterias, arqueas, hongos, algas y también plantas. También intervienen los organismos superiores.

Los microorganismos se desarrollan en un amplio rango de condiciones de pH y Eh, como se puede apreciar en la Figura 2.6.

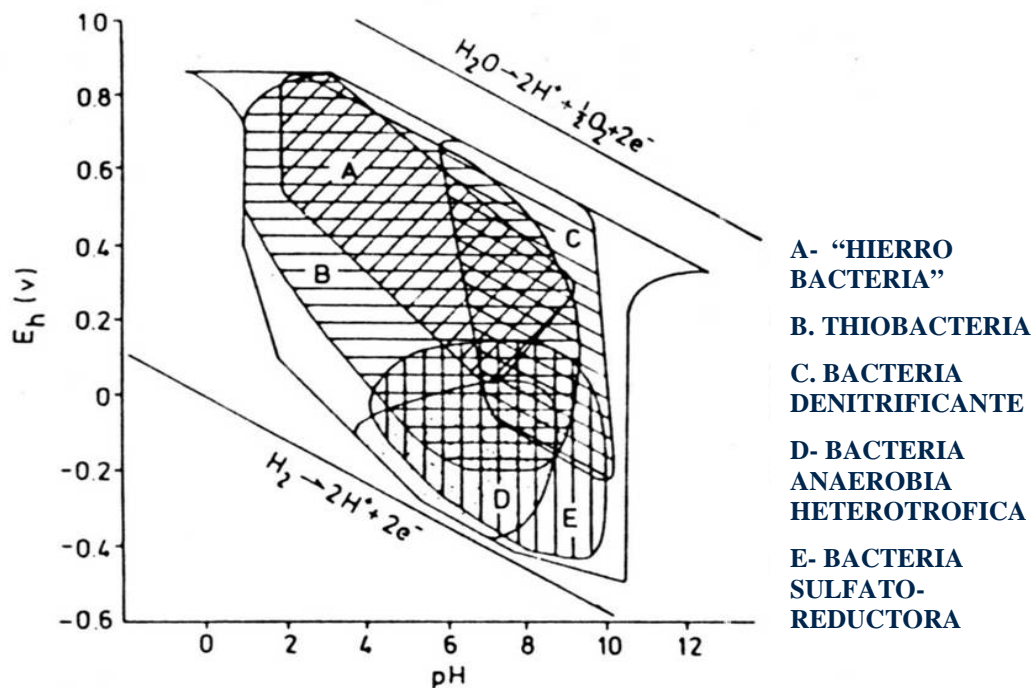


Fig. 2.6 Rango de potencial de óxido reducción y pH para el crecimiento y desarrollo de bacterias de interés.

Fuente: Escobar, B. (2008)

Las bacterias de interés para el proceso biológico de tratamiento de drenajes ácidos de mina es el del grupo E, este consorcio de bacterias sulfato reductoras se aprecia crecen a valores de pH superiores a 4 y a potenciales de óxido reducción por debajo de los 150 mV.

2.6.2.2 Reducción de Sulfatos

Varios compuestos inorgánicos de azufre son importantes aceptores de electrones en la respiración anaeróbica. El sulfato, la forma más oxidada del azufre, es uno de los aniones principales en el agua de mar y se utiliza por las bacterias reductoras de sulfato, grupo que esta muy ampliamente distribuido en la naturaleza. El producto final de la reducción de sulfato es H_2S , un importante producto natural que participa en muchos procesos biogeoquímicos.

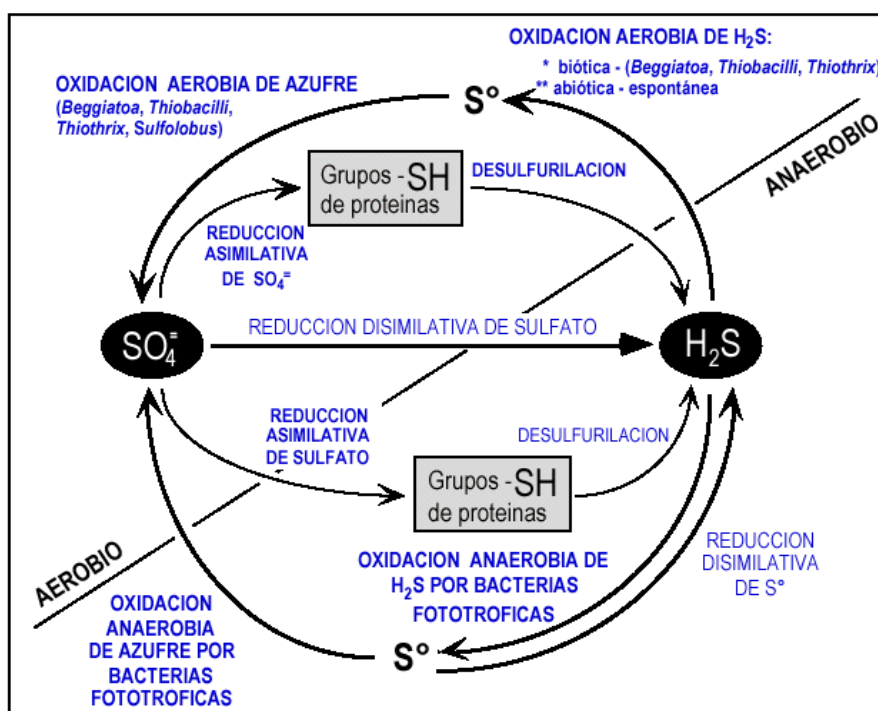


Fig. 2.7 Ciclo Biogeoquímico del azufre.

Fuente: Visser (1995)

Es importante distinguir entre reducción de sulfato asimilativa y desasimilativa.

Reducción desasimilativa de sulfato

La reducción desasimilativa de sulfato representa un patrón de respiración anaerobia (Figura 2.8). Consiste en la habilidad de un selecto grupo de microorganismos procariotas para utilizar sulfato como aceptor final en cadenas de transporte de electrones que generan energía. Dicho grupo lo componen bacterias anaerobias estrictas conocidas como bacterias

reductoras de sulfato. Estas se han dividido en dos grupos fisiológicos: bacterias oxidantes de acetato y las bacterias no-oxidantes de acetato.

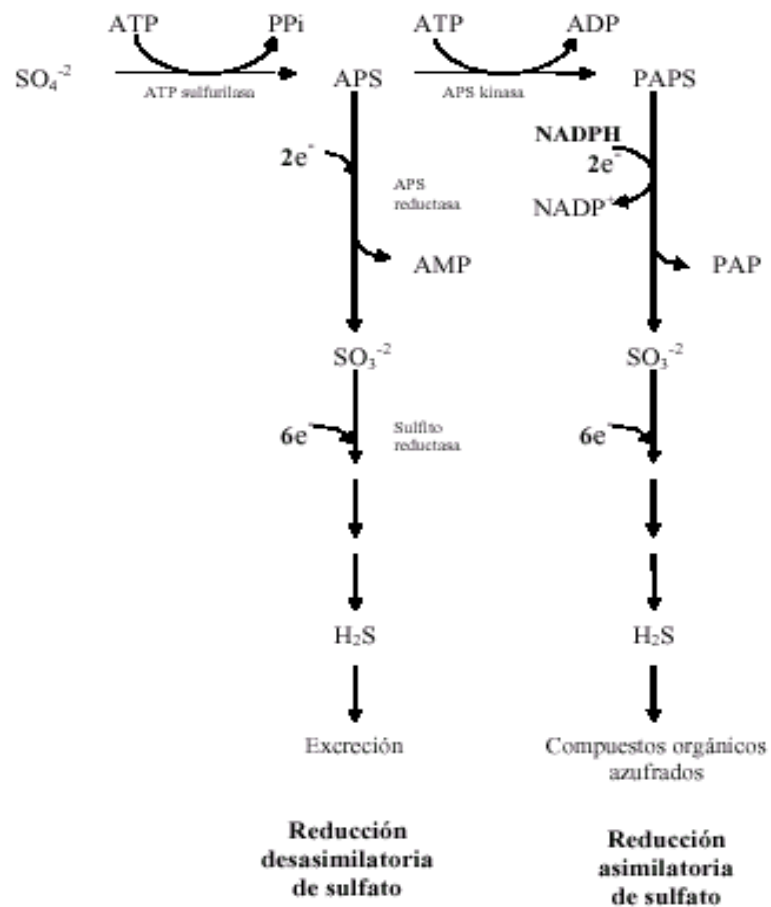


Figura 2.8 Reducción asimilativa y disimilativa de sulfato

Fuente: Madigan et. al., (1998).

La reducción disimilativa de $\text{SO}_4^{4=}$ requiere, al igual que la reducción asimilativa, de la activación del sulfato a expensas de ATP. No obstante, dicha activación se produce en una sola etapa, generándose la molécula adenosina-5'-fosfosulfato (APS). Dicha molécula es reducida a sulfito ($\text{SO}_3^=$) a expensas de hidrógeno molecular (H_2). La reducción de APS a sulfito y la reducción de este último a sulfuro de hidrógeno (H_2S) es catalizada por la enzima reductasa de APS. Dicha reducción ocurre a través de una cadena de transporte de electrones que emplea una o más quinonas, portadores de electrones con un potencial redox relativamente bajo, tales como *ferredoxina*, *flavodoxina* y citocromos muy particulares como el citocromo c_3 y un citocromo tipo b. Es conveniente señalar que

existen varios patrones de cadenas de transporte de electrones entre las bacterias reductoras de sulfato. Dichas cadenas están acopladas a la síntesis de ATP a través de la generación de un gradiente de protones. No se conoce aún el mecanismo exacto mediante el cual sintetizan ATP las bacterias reductoras de sulfato.

2.6.2.3 Sulfuro de Hidrógeno

Las bacterias reductoras de sulfato son los principales responsables de la generación de H_2S bajo condiciones anaerobias. El sulfato que llega al hipolimnio y los sedimentos es reducido por bacterias reductoras de sulfato, las cuales lo utilizan como aceptador de electrones en la oxidación de materia orgánica (respiración anaerobia). En algunas zonas costeras, donde se acumulan grandes cantidades de materia orgánica, se produce una reducción intensa del sulfato a sulfuro de hidrógeno (Stanier et al., 1987). Estas zonas se tornan virtualmente inhabitables por causa del olor fétido y del efecto tóxico del H_2S . Cuando en dichos ambientes coinciden altas concentraciones de H_2S con altas concentraciones del ión ferroso (Fe^{2+}) se generan grandes cantidades de FeS , el cual es altamente insoluble. Este último no puede ser utilizado y escapa a la acción biológica posterior. La acumulación del ión ferroso imparte un color negro brillante y un olor fétido a los sedimentos. Cuando se produce una deficiencia de hierro en los sedimentos o cuando las concentraciones de H_2S exceden la cantidad necesaria para precipitar todo el ión ferroso (Fe^{2+}) presente, entonces el H_2S podrá ser oxidado por bacterias. En zonas anaerobias de cuerpos de agua dulce estratificados donde hay buena penetración de la energía radiante pueden crecer bacterias fotosintéticas. Estas utilizan H_2S como donante de electrones produciendo gránulos de azufre intracelulares o extracelulares (Fig. 2.7). El H_2S también es generado a través de procesos de putrefacción y desulfurilación de compuestos organosulfurados. Las emanaciones volcánicas y los depósitos de gas natural representan fuentes menores del H_2S .

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas incoloro con un fuerte olor fétido a huevos podridos. Este gas es extremadamente tóxico, particularmente para animales aerobios. Causa dolor de cabeza y náuseas en humanos en concentraciones > 10 mg/L y puede causar parálisis súbita y muerte

cuando su concentración alcanza los 100 mg/L. La forma química en que encontramos el H_2S en el ambiente depende del pH:

Tabla 2.4 Relación entre pH y estado en que se encuentra el H_2S en la naturaleza

H_2S	HS^-	S^{2-}
pH ácido (< 6)	pH neutral ($= 7$)	pH básico (> 8)

Fuente: Visser (1995)

Tanto el HS^- , como el S^{2-} son muy solubles en agua, mientras que el H_2S es un gas poco soluble, que escapa a la atmósfera. El H_2S que llega a la atmósfera es oxidado a óxidos de azufre (SO_x). Estos óxidos al combinarse con agua forman ácido sulfúrico y ácido sulfuroso.

2.7 Sistemas de reactores anaerobios

2.7.1 Lagunas anaerobias

Son similares a las lagunas aerobias, con la diferencia de que para estas es necesario establecer condiciones anaerobias que se consiguen si la carga orgánica del afluente es alta, si no se agita la laguna, y si es lo suficientemente profunda como para posibilitar que se establezcan condiciones anaerobias en toda su profundidad (excepto en la zona cercana a la superficie).

Estas lagunas pueden llegar a ser bastante grandes, de decenas de metros cuadrados o de varios kilómetros cuadrados. La profundidad típica está en torno a 1-5 m. Las cargas en las lagunas anaerobias pueden alcanzar los 2,95 Kg DBO/(m³.día), con una DBO inicial de unos 3000 mg/L. Los tiempos de retención varían de forma significativa, desde 3-4 días hasta 245 días.^o

En algunos casos puede ser necesario añadir nutrientes, como por ejemplo: nitrógeno y fósforo, a las aguas residuales con el fin de mantener correctamente el equilibrio nutricional de los microorganismos anaerobios.

^o Morrison & Gealt, Traducido de "Biotreatment of Industrial and Hazardous Waste", "Selección, estimación, modificación de microorganismos y aplicaciones" (1997) McGrawHill.

El control del olor puede ser problemático, pero se puede minimizar añadiendo nitrato de sodio. Las lagunas anaerobias se pueden utilizar también como lagunas de sedimentación en el fondo de la laguna y su posterior digestión anaerobia antes de que las aguas residuales pasen a una laguna aerobia.

2.7.2 Bioreactores anaerobios para el tratamiento de aguas residuales

Desde finales del siglo pasado se han utilizado los organismos anaerobios para tratar las aguas residuales que contienen grandes cantidades de sólidos en suspensión. Como presentan muchas ventajas frente a los procesos aerobios, por ejemplo, una baja producción de fangos, un bajo consumo energético y la generación de metano como producto secundario utilizable, los procesos anaerobios se emplean ahora para tratar diversos tipos de aguas residuales altamente contaminadas. Sin embargo, el uso de sistemas anaerobios no se ha extendido tanto como cabría esperar, probablemente debido a los problemas que comúnmente se asocian con su operación, por ejemplo la sensibilidad a los contaminantes tóxicos. De hecho, la operación secuencial de las asociaciones de microorganismos anaerobios les hace (y especialmente a los metanógenos, que son los organismos últimos de la cadena anaerobia) más vulnerables a fallos en el proceso. De cualquier forma, la escasa fama que todavía tienen algunos procesos anaerobios también se puede deber al hecho de que los operadores y diseñadores no hayan sabido aprovechar adecuadamente los conocimientos acumulados durante los últimos veinte años sobre microbiología de las asociaciones anaerobias. Es probable que según se vayan incorporando estos conocimientos al diseño y operación de las nuevas plantas, los procesos de tratamiento de aguas residuales.

Como se ha descrito el sistema de bioreactores anaerobios es netamente para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo también es posible adaptar estos sistemas para en tratamiento de drenajes ácidos de mina con la presencia de bacterias sulfato reductoras que puede reducir la DQO, con lo cual no se produce metano, y sí H_2S .

Los reactores anaerobios se pueden clasificar según la forma en que retienen la biomasa dentro del reactor. A continuación se examinarán con más detalle los diferentes tipos de reactores.

2.7.2.1 Reactores de procesos anaerobios de contacto

Consiste en un digestor convencional al que se añade un decantador que permite la recirculación de lodos.

La configuración básica del reactor consiste en un tanque cerrado, normalmente dotado de agitación, en el que la biomasa se suspende en flóculos y la alimentación de las aguas residuales se realiza de forma continua. El tiempo de retención de las aguas residuales es mucho menor que el tiempo medio de retención de la biomasa, ya que después del reactor existe un tanque de sedimentación en el que se separa la biomasa del sobrenadante y se recircula parcialmente al reactor.

La cinética de la digestión anaerobia es bastante sensible a los cambios de temperatura. Por lo tanto, se puede equipar al reactor con un dispositivo que proporcione la energía necesaria para mantener la temperatura más alta que en el ambiente. Esto puede tener un importante impacto sobre la operación del reactor. Si el reactor no se calienta, el tiempo de retención hidráulica del sistema puede estar en torno a los 30-60 días. Bajo condiciones mesofílicas (32-37°C), el tiempo de retención se puede reducir a 10-15 días, y a temperaturas incluso más altas (60°C, condiciones termofílicas) es posible descender hasta 4 días.

Existen 3 factores críticos en el diseño de estos reactores:

- Distribución homogénea del contenido del reactor.
- Desgasificación eficaz del efluente antes de entrar al decantador
- Diseño del sistema de separación de fangos

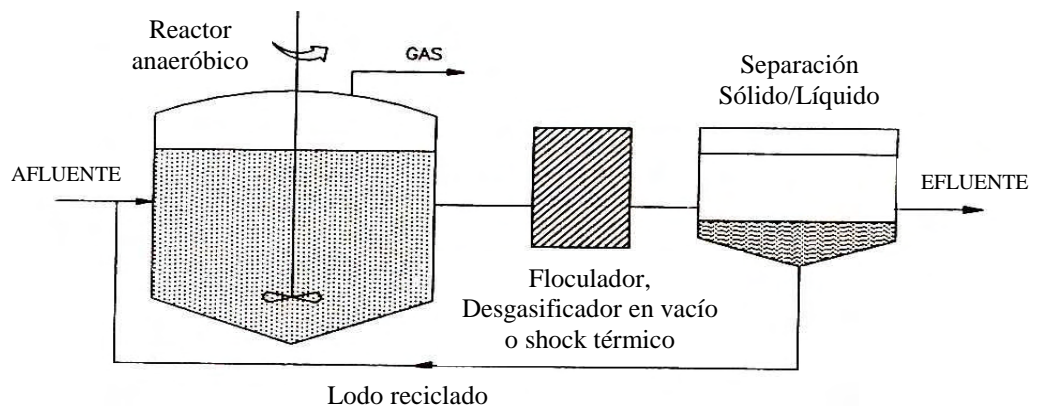


Fig 2.9 Proceso anaerobio de contacto

Fuente: Wang (1994)

2.7.2.2 Sistemas con biomasa adherida

Dentro del reactor se pone un relleno inerte para que se adhiera la biomasa.

Se puede utilizar diferentes tipos de material de relleno, como anillos Rashig, grava, y relleno plástico de diversas formas y tamaños. El relleno normalmente es bastante grueso (2-6 cm), ya que los filtros anaerobios tienden a atascarse. Esto se produce cuando los organismos anaerobios forman grandes flóculos en vez de una película fina acoplada a la superficie del relleno, y, por lo tanto, llenan la interfase y originan un efecto de canalización y de desprendimiento de la biomasa. Debido a su baja difusión radial, los lechos con relleno normalmente operan en flujo pistón.

Permite trabajar con velocidades más altas que las que permitiría un reactor sin este relleno.

Según el grado de expansión del relleno se distinguen:

a) Lecho fijo o filtro anaerobio

La biomasa se encuentra de dos formas:

- adherida al soporte
- retenida entre el soporte

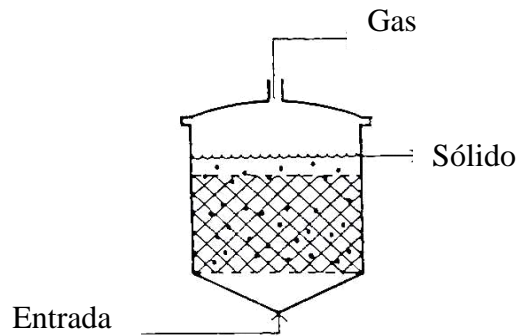


Fig. 2.10 Reactor anaerobio de lecho fijo

Fuente: Wang (1994)

Características

La biomasa retenida es muy importante en la degradación.

Para que no se escape esta biomasa se suele mantener una velocidad ascensional relativamente baja.

El relleno suele tener mucho hueco (95%) para que no se colmate fácilmente. En caso contrario requerirá de lavadas frecuentes.

b) Lecho fluidizado o AFBR;

Características

La biomasa crece sobre un soporte inerte (normalmente partículas de arena) que son fluidizadas.

Se suele trabajar con unas velocidades ascensionales de 6-20 m/h.

Se consigue que la totalidad de la película bacteriana esté en contacto con el agua a tratar.

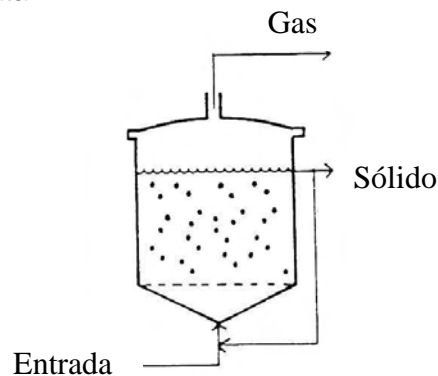


Fig. 2.11 Reactor anaerobio de lecho fluidizado

Fuente: Wang (1994)

2.7.2.3 Sistemas con biomasa suspendida

a) Reactores de proceso UASB o RAFA

El acrónimo UASB significa Upflow anaerobic sludge blanket (reactor de lecho de fangos anaerobios de flujo ascendente RAFA). El proceso, que opera utilizando un reactor de columna sin material de relleno, se puede describir como un sistema con recirculación interna de biomasa basado en la sedimentación por gravedad.

Manteniendo las condiciones adecuadas las bacterias forman gránulos, por lo que se retienen dentro del reactor. Se consiguen elevadas concentraciones de SST (~50 g/L).

El agua pasa en sentido ascendente por un lecho de fango, donde es degradado en su mayoría. Después del lecho de fango hay otro lecho menos denso de flóculos suspendidos. En la parte superior hay un separador gas-sólido.

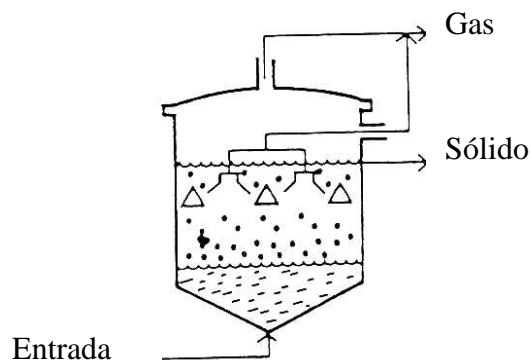


Fig. 2.12 Reactor anaerobio UASB o RAFA

Fuente: Van Haandel & Lettinga (1994)

b) Reactor híbrido

Es un sistema mixto que combina un UASB y un filtro anaerobio.

Características

El agua entra por la parte inferior, se degrada en el lecho y entra al filtro.

En el filtro se separan los sólidos y se termina de degradar.

Se consiguen solucionar los problemas que tiene cada uno de ellos individualmente:

- La colmatación del AF.

- La pérdida de biomasa por la mala sedimentabilidad del fango en el UASB.

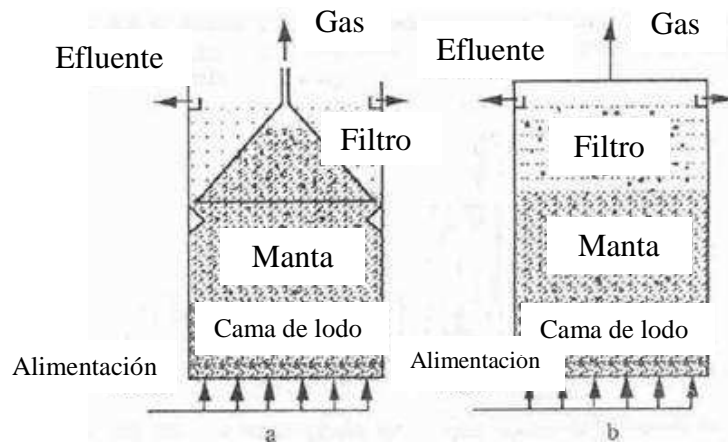


Fig. 2.13 Reactor anaerobio híbrido

Fuente: Van Haandel & Lettinga (1994)

c) Otras tecnologías nuevas

Para evitar las limitaciones del UASB, relacionadas con la pérdida de biomasa se han creado nuevos tipos de reactores que se basan en el incremento de la relación altura diámetro.

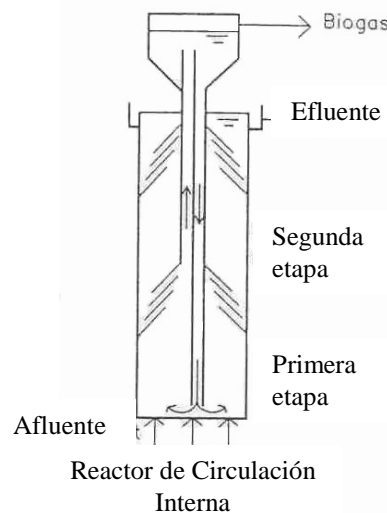


Fig. 2.14 IC (Internal Circulation), reactor UASB de dos etapas

Fuente: Van Haandel & Lettinga (1994)

Características

Operan con cargas volumétricas y velocidades ascensionales mayores.

El incremento de la actividad de la biomasa se consigue mediante un contacto óptimo entre agua residual y biomasa.

Tabla 2.5 Ventajas y Desventajas de Sistemas de Bioreactores Anaerobios

Bioreactores	Ventajas	Desventajas
Reactor de contacto	<ul style="list-style-type: none"> - Adecuado para aguas residuales con alto contenido de sólidos. - El proceso asegura temperatura, pH, y concentración de sustrato uniforme dentro del reactor. - La agitación evita las zonas muertas y canalizaciones dentro del reactor. - Se puede utilizar como post tratamiento para estabilizar fango de un tratamiento aerobio. 	<ul style="list-style-type: none"> - La sedimentabilidad del fango es crítica para una operación correcta. - Es necesario pretratar el fango para que sedimente bien (desgasificación del efluente, choque térmico...)
Sistemas con Biomasa Adherida		
Lecho fijo o filtro anaerobio	<ul style="list-style-type: none"> - Reactores de volumen más pequeño debido a la elevada carga volumétrica ($\text{Kg/m}^3 \cdot \text{d}$). - Operación relativamente estable bajo condiciones variables de alimentación y shocks tóxicos. - No necesita agitación mecánica. - El biogás y la recirculación aseguran una temperatura, pH y concentraciones de sustrato uniforme en el reactor. - La necesidad de espacio es relativamente pequeña. 	<ul style="list-style-type: none"> - La acumulación de SS puede afectar negativamente en la hidráulica y las características internas de transferencia de masa. - No es adecuado para aguas con altas concentraciones de SS. - Tiene que llevar algún sistema para quitar biomasa periódicamente. - Tiene un acceso limitado al interior del reactor para controlar e inspeccionar la acumulación de biomasa. - El relativamente bajo HRT reduce la capacidad de homogeneizar los cambios bruscos de la alimentación. - Los costes del material de relleno son altos
Lecho fluidizado o AFBR	<ul style="list-style-type: none"> - La transferencia de masa es muy buena y la necesidad de espacio es relativamente pequeña. - Se evita la formación de canales y retención de gas en el lecho. - Reactores de volumen más pequeño debido a la elevada carga volumétrica ($\text{Kg/m}^3 \cdot \text{d}$), por lo que la necesidad . - Operación relativamente estable bajo condiciones variables de alimentación y shocks tóxicos. - No necesita agitación mecánica. - El biogás y la recirculación aseguran una temperatura, pH y concentraciones de sustrato uniforme en el reactor. 	<ul style="list-style-type: none"> - La puesta en marcha es muy lenta - El gasto de energía para conseguir fluidizar el lecho es alto. - El control del relleno y de la cantidad de biomasa es muy difícil. - No es adecuado para aguas con alta concentración de SS. - El diseño mecánico es relativamente complejo. - El coste del material relleno es alto. - Poca experiencia en plantas a escala real

Bioreactores	Ventajas	Desventajas
Sistemas con Biomasa Suspendida		
UASB	Reactores de volumen más pequeño debido a la elevada carga volumétrica ($\text{Kg/m}^3 \cdot \text{d}$) No necesita relleno Mucha experiencia a escala real Demanda de energía es muy baja	La granulación del fango es difícil de controlar La granulación depende de las características del agua residual Sensible frente a variaciones de carga orgánica e hidráulica El volver a poner en marcha puede provocar que el fango flote No es adecuado para aguas con muchos sólidos
Reactor híbrido	Ventajas sobre el UASB. El filtro además de separar sólidos tiene actividad biológica, por lo que elimina DQO en una zona en la que un UASB no lo haría. No tiene tanta necesidad de que el fango granule	

Fuente: Recopilación propia de sistemas de bioreactores anaerobios

CAPÍTULO III: DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE LOS MÉTODOS QUÍMICO Y BIOGÉNICO PARA EL TRATAMIENTO DEL DAM DE LA MINA CERRO DE PASCO A ESCALA LABORATORIO

3.1 Diseño de la investigación

La presente tesis se enmarca en el área del diseño de investigación experimental, ya que para fines de validación de la hipótesis y contrastación con el planteamiento del problema y los objetivos de la investigación se empleó la experimentación a escala de laboratorio.

3.2 Técnicas Experimentales

3.2.1 Recolección del DAM y toma de muestra

La mina Cerro de Pasco se encuentra ubicada en la zona de Garacalzón en la unidad Cerro de Pasco, entre los distritos de Chaupimarca, Yanacancha y Simón Bolívar de la provincia y departamento de Pasco a una altitud de 4380 msnm. Las operaciones mineras se desarrollan en la mina subterránea y en el Tajo Abierto Raúl Rojas.

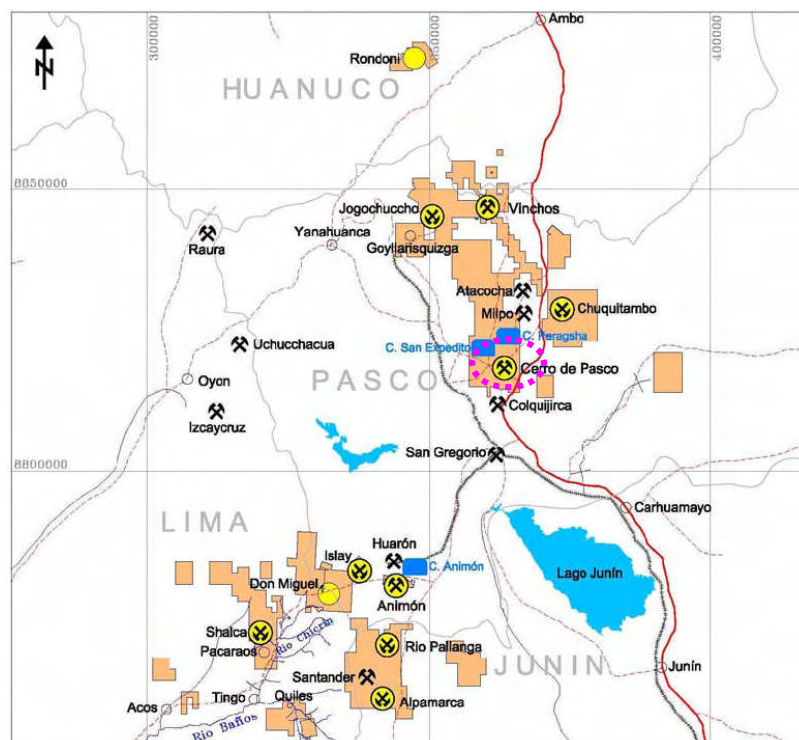


Fig. 3.1 Plano de Ubicación de la Unidad Minera Cerro de Pasco

Fuente: Memoria 2006 Compañía Minera Volcan S.A.A.

Las muestras de drenajes ácidos de mina se tomaron en 3 puntos de monitoreo de efluentes de la unidad de producción Cerro de Pasco de la Compañía Minera Volcan, antes del ingreso a la planta de neutralización, con los cuales se formó una mezcla compuesta representativa del tipo de drenaje ácido de mina que se trata diariamente.

La piritita es el mineral que se encuentra en mayores cantidades en la mina Cerro de Pasco, por lo cual los drenajes ácidos de mina se caracterizan por tener bajos niveles de pH con concentraciones de sulfato y metales pesados elevados.

Las muestras se colectaron en un cooler con empaque de hielo a fin de preservar las condiciones originales de la misma.

En el momento de la toma de muestras se midió el pH, luego en laboratorio se filtró la mezcla compuesta representativa del DAM y se tomaron 1000 mL a los que se le adicionó HNO_3 , el análisis de Cu, Fe, Zn, Pb y otros metales se hizo por espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) y/o por espectroscopía de absorción atómica.

3.2.2 Método químico

3.2.2.1 Descripción del experimento Batch

Para determinar las cantidades óptimas de cal, se llevaron a cabo las pruebas en vasos de precipitados de 2 L de capacidad mezclando 50 mL de la muestra de drenaje ácido de mina sintético con un agitador magnético y se adicionó la cal diluida en agua destilada a una concentración de 10 g/L de mL en mL y midiendo el pH hasta conseguir un pH de 8 y con ello la precipitación de los metales pesados, de manera similar se realizó la prueba con la muestra del drenaje ácido de mina natural de la mina Cerro de Pasco.

En la Tabla 3.1 se muestran las concentraciones de iones para cada muestra de drenaje ácido de mina que se trató.

Tabla 3.1 Análisis de DAM natural y sintético empleado para los experimentos

Drenaje ácido de mina (DAM)	pH	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Mg (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Sintético	1.88	0.0	106.6	2180	258	150	190	6980
Natural	2.21	0.3	105	1195	310.5	148	190	5100

Fuente: Elaboración propia

A la muestra sintética no se adicionó el catión plomo por ser muy baja la concentración de este en el drenaje ácido de mina natural, y el hierro como férrico fue adicionado el doble del que tiene el drenaje ácido de mina natural así como el anión sulfato, con la finalidad de determinar además hasta cuánto se puede remover en concentraciones mucho más elevadas ya que el catión férrico y también el anión sulfato son los que normalmente se presentan en mayores concentraciones en los drenajes ácidos de mina de distintas operaciones mineras.

Para la preparación del drenaje ácido de mina sintético se realizó el cálculo por estequiometría para determinar las cantidades necesarias de cada sal: sulfato de cobre, sulfato férrico, sulfato de zinc, sulfato de manganeso, sulfato de magnesio y el respecto al pH, éste se reguló aproximadamente a 2.00 con adición de ácido clorhídrico 6N.

El diagrama de flujo seguido para estas pruebas fue el siguiente:

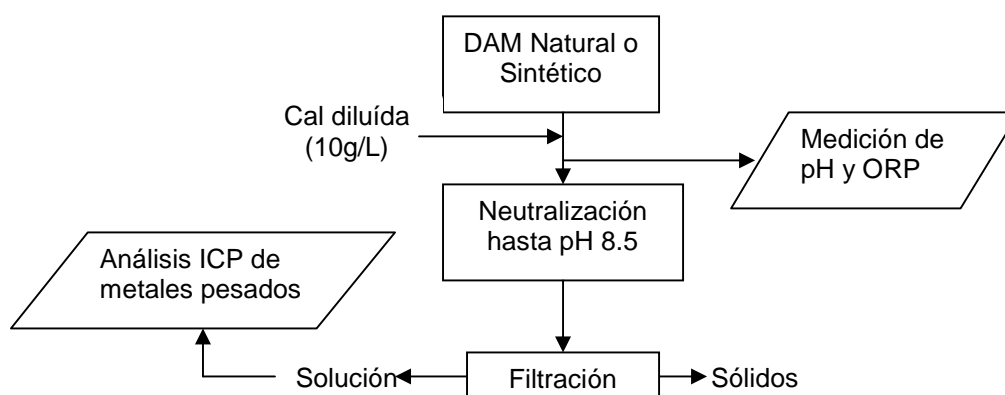


Fig. 3.2 Diagrama de Flujo Método químico tratamiento de DAM en batch

Fuente: Elaboración propia.

3.2.2.2 Descripción de experimento en reactores continuos

Se adaptaron reactores de 500 cm^3 con diámetro interno de 8 cm y altura de 10 cm a partir de vasos de precipitados beaker de 1000 mL de capacidad que es un sub escalamiento ($1: 1 \times 10^{-6}$) del proceso real de la planta de neutralización de la mina de Cerro de Pasco que trata un flujo diario de 147,74 L/s, entonces el flujo medio a regular fue de 8.9 mL/min del DAM natural y sintético respectivamente y el tiempo de residencia promedio de 56.2 minutos.

El diagrama de flujo para los experimentos en reactores continuos es similar al del proceso batch de neutralización química.

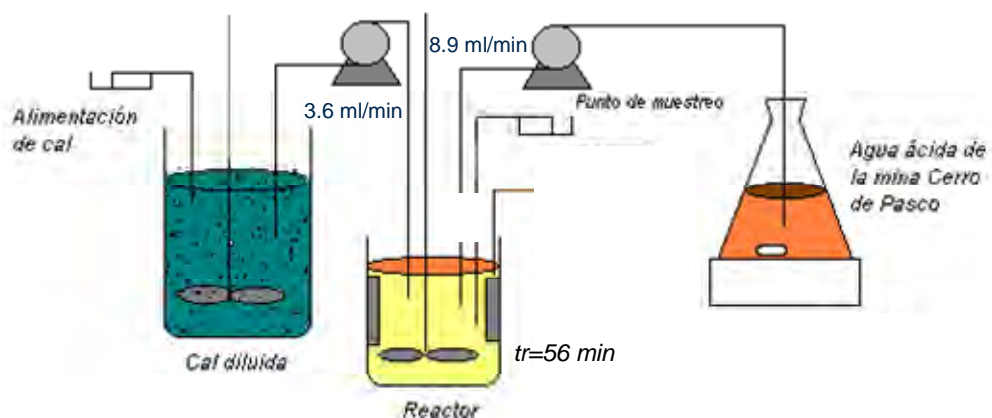


Fig. 3.3 Diseño del tratamiento de neutralización química con cal a escala de laboratorio del DAM de la mina de Cerro de Pasco.

Fuente: Elaboración propia

3.2.2.3 Determinaciones analíticas

3.2.2.3.1 Determinación de alcalinidad

Esta determinación se realizó por medio de la medición del pH cuando se adiciona la cal de 10 g/L para neutralizar el drenaje ácido de mina, adicionalmente se realizó análisis volumétricos de titulación con la cal diluida a una concentración de 6 g/L.

3.2.2.3.2 Determinación de la concentración de metales pesados

El muestreo se realizó a intervalos determinados de tiempo; al inicio, intermedios y al final, esto solo se realizó para los metales cobre y hierro debido a que no se dispone del equipo ICP para los análisis de

los otros metales pesados, los mismos que se enviaron para ser analizados en un laboratorio externo solo al inicio y al final de la experiencia.

Se tomaron 50 mL del DAM tratado en las experiencias los cuales luego se prepararon para su respectivo análisis de Cu, Fe, Pb, Zn, los cuales se analizaron en un espectrofotómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP).

3.2.3 Método biogénico

3.2.3.1 Metodología para el aislamiento y cuantificación de BSR

Las muestras para el aislamiento de BSR fueron tomadas de sedimentos en zonas anóxicas de los Pantanos de Villa, se detectó la presencia de las mismas por el intenso olor a huevos podridos y por su coloración gris oscura.

Se empleó el medio de cultivo API, (modificando las cantidades de alguno de sus componentes, dependiendo de la disponibilidad de los mismos) para el aislamiento de bacterias sulfato reductoras.

La cuantificación de BSR se realizó por el método de dilución exhaustiva por el Estándar de Ingeniería SI3-230-15, descrito en la División Oleoducto de Petro Perú de 1984.

Se realizó la identificación de las bacterias sulfato reductoras de acuerdo al procedimiento descrito en el Manual de Bacteriología Sistemática de Bergey's Vol. 1 (1984).

3.2.3.2 Recolección de Sustratos

Las muestras de estiércol de vaca y oveja fueron tomadas de una Estancia cercana al campamento minero Tintaya (Espinar-Cusco) y el estiércol de aves de corral fue tomado de una granja de Lima. Este sustrato ha sido considerado por su potencial fuente de carbono y energía respecto a las características técnico económicas (Beaulieu et al., 2000; Benner et al., 1997; Waybrant et al., 1998).

3.2.3.3 Análisis químico del DAM

La caracterización de DAM se realizó por espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) debido a las bajas concentraciones (del nivel de ppm, en que se encuentran las concentraciones a analizar). Y para los análisis químicos de cobre y hierro se hizo por espectroscopía de absorción atómica.

3.2.3.4 Condiciones de cultivo

3.2.3.4.1 Descripción del experimento Batch

Se emplearon 6 bioreactores batch anaerobio de lecho empacado con la finalidad de determinar cuál de los tipos de sustrato es más eficiente para la remoción de metales pesados, empleado la técnica Hungate que consiste en colocar el medio de cultivo en un frasco junto con el sustrato autoclavado e inocular con el consorcio de bacterias sulfato reductoras previamente aislado, para proceder luego a sellar todas las entradas posibles de aire y desplazar con nitrógeno el oxígeno remanente en el frasco, para la experiencia se modificó la forma de desplazamiento de oxígeno de la técnica Hungate por costos, se colocó una capa de vaselina líquida que también tiene el efecto sellante no permitiendo el ingreso de aire al sistema, solo se dejó un punto de muestreo también sellado el cual solo se aperturaba cuando se tomaban muestras.

Para determinar la capacidad de los sustratos orgánicos (estiércol de aves de corral, oveja y vaca) se llevaron a cabo los experimentos en matraces de 1000 mL. En un matraz erlenmeyer de 1000 mL de capacidad con 500 mL de drenaje ácido de mina natural y sintético de la mina Cerro de Pasco respectivamente y 15 g de cada uno de los estiércoles empleado como soporte y donador de electrones, y se inoculó con 50 mL del consorcio microbiano PV-1. El cultivo batch se estableció a condiciones de temperatura de 28 – 30°C, y pH 7.5.

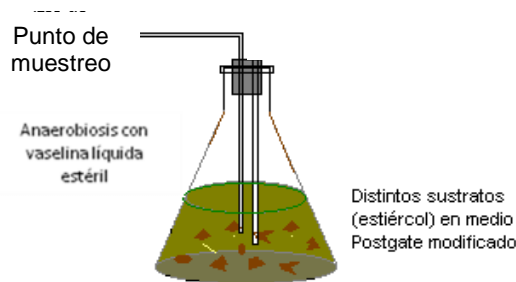


Fig. 3.4 Esquema de bioreactor anaeróbico batch utilizado para la activación, establecimiento de las cepas, y en los cultivos batch iniciales del presente estudio. (Técnica de Hungate, 1969).

A continuación se presenta el diagrama de flujo para el tratamiento biológico de DAM en sistema batch.

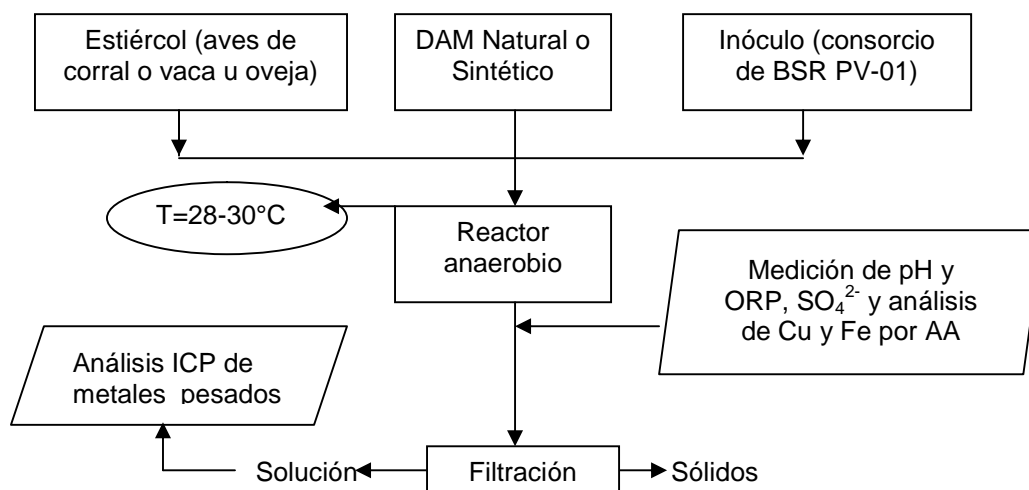


Fig. 3.5 Diagrama de Flujo Método químico tratamiento de DAM en batch
Fuente: Elaboración propia.

3.2.3.4.2 Descripción del experimento en 2 etapas

Paralelamente se realizó el experimento en dos etapas, tanto para la muestra sintética como para la muestra de drenaje ácido de mina real, que consistió en colocar en un matraz de 1000 mL el consorcio de bacterias sulfato reductoras PV-1 con 500 mL de medio de cultivo API (adecuado para crecimiento de BSR), y los gases generados en especial el sulfuro de hidrógeno fueron transportados por medio de mangueras tygon a otro recipiente completamente sellado en el que se colocó el drenaje ácido de mina natural y sintético respectivamente, este reactor solo tenía 2 puntos de muestreo uno

para el muestreo de drenaje ácido de mina que estaba siendo tratado y otro para la colección de gases. Los tubos de conexión en los bioreactores fueron de tygon, y las posibles entradas de aire se sellaron con silicona para asegurar las condiciones anaeróbicas. La adición del sulfuro de hidrógeno generado por las bacterias sulfato reductoras en el primer birreactor fue traspasada al reactor contenedor del drenaje ácido de mina por medio de una bomba peristáltica.

El diseño experimental se esquematiza en la figura 3.6.

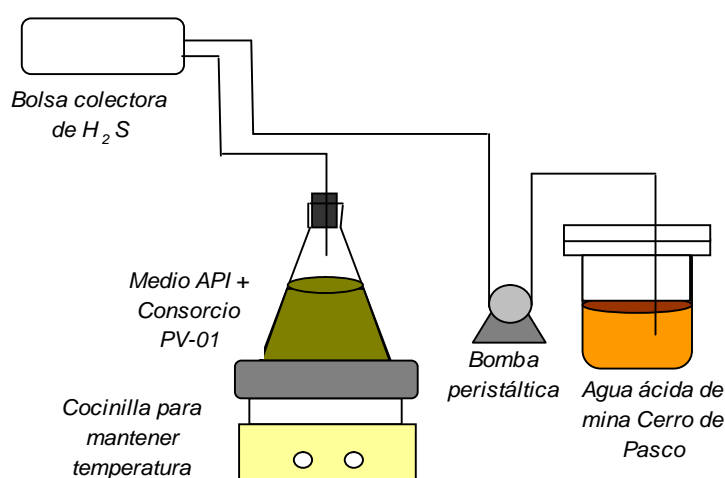


Fig. 3.6 Diseño del tratamiento biogénico a escala de laboratorio del DAM de la mina de Cerro de Pasco.

Fuente: Elaboración propia

Luego se debería pasar a la trampa de metales pesados, que es un diseño subdimensionado del clarificador y filtro, sin embargo por cuestión de costos de fabricación de este sistema, se optó por emplear en lugar de ello un sistema de filtración convencional empleando papel whatman 40 y filtrar con la ayuda de un embudo de vidrio en el cual se atrapan los metales pesados que precipitaron por acción del sulfuro de hidrógeno.

Los efluentes sintéticos y naturales se deben mantener en constante agitación con agitadores magnéticos con la finalidad de promover un mejor contacto entre las muestras de drenaje ácido de mina a tratar con el sulfuro de hidrógeno generado por el consorcio de bacterias PV-01.

A continuación se muestra el diagrama de flujo para el tratamiento biológico de DAM en 2 bioreactores.

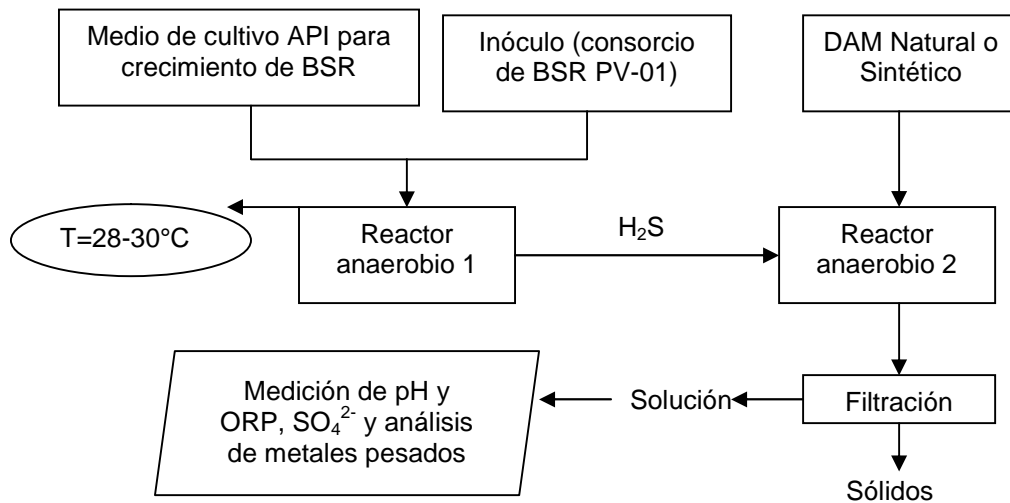


Fig. 3.7 Diagrama de Flujo Método biológico tratamiento de DAM en 2 bioreactores

Fuente: Elaboración propia.

3.2.3.5 Determinaciones analíticas

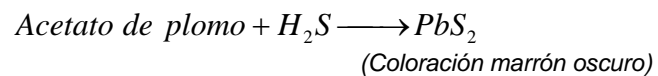
Para el control, las determinaciones analíticas y la determinación de precipitación de metales se tomaron muestras en tiempos intermedios de la experiencia, 10 mL de muestra de los bioreactores batch, de los cuales 2 mL fueron empleados para los análisis de cobre y hierro total y en los 8 mL restantes se midió el pH y potencial de óxido reducción, esto luego se devolvió a cada prueba experimental, utilizando jeringas estériles de plástico, inmediatamente después de la toma de muestra, las muestras se filtraron a través de papel whatman 40, y posteriormente se realizan los análisis respectivos.

Para el experimento en dos etapas sólo se realizó el muestreo al final de la experiencia, esto con la finalidad de evitar fugas de gas (H_2S) al tomar la muestra y retardar con ello la precipitación de metales de los drenajes ácidos de mina sintético y natural, verificaciones visuales se fueron referencia cualitativa para determinar que se estaban precipitando los metales por el cambio de coloración del drenaje ácido de mina.

3.2.3.5.1 Determinación de sulfuro de hidrógeno

a) Precipitación con acetato de plomo

Para determinar si las bacterias presentes en el cultivo producen sulfuro de hidrógeno por reducción de sulfato, se colectó con una jeringa de 50 mL una fracción de la fase gaseosa y se debe esparcir sobre una tira de papel filtro empapada en acetato de plomo al 10%. Una mancha marrón oscuro indica que el H₂S está siendo producido de acuerdo a la siguiente reacción:



Este ensayo es usado como un control cualitativo de la producción de sulfuro de hidrógeno (Batziris et al., 1999).

El análisis cuantitativo se planeaba realizar por el método volumétrico, sin embargo la limitante que se tuvo fue la obtención de un balón de gas con regulador para contención del gas generado ya que el volumen generado es mucho menor al que se puede almacenar en un balón de gas convencional y la dosificación para su cuantificación se hizo muy complicada, por lo que solo se verificó cualitativamente la presencia del sulfuro de hidrógeno, mediante el acetato de plomo y el olor característico a huevos podridos para asegurar que hubo generación de este gas.

3.2.3.5.2 Determinación de sulfato

La concentración de sulfato se midió empleando el método turbidimétrico descrito por Kolmert et al (2000). En este método en un tubo de ensayo con 1 mL de reactivo condicionante se añade 1 mL de muestra (previamente filtrada con filtro de poro 0.45 mm) y se mezcla vigorosamente. Se añade aproximadamente 60 mg de cloruro de bario, se mezcla y lee en espectrofotómetro a 420 nm. El blanco se preparó con 2 mL de reactivo condicionante con 60 mg de cloruro de bario. Cada muestra fue analizada por triplicado y el valor promedio de la absorbancia se usó para calcular la concentración.

3.2.3.5.3 Determinación de crecimiento poblacional de BSR

Para determinar la curva de crecimiento poblacional de las bacterias sulfato reductoras obtenidas del consorcio bacteriano de los Pantanos de Villa se siguió el procedimiento de Dilución exhaustiva, se toma 1 mL de la muestra con una jeringa hipodérmica, luego se debe inyectar a la primera botella de cultivo y se debe agitar, con otra jeringa nueva se toma 1 mL de la primera botella y se debe inyectar esta solución a la segunda botella, sin sacar la jeringa se debe agitar la botella y efectuar por lo menos 2 lavados de la jeringa (aspirando e inyectando solución de la botella), se debe seguir la misma operación para las demás botellas de cultivo. Luego se incuban las botellas de cultivo por un periodo de 20 a 30 días a 34 – 37°C en la incubadora.

El crecimiento bacteriano se detecta cuando la botella toma color negro (formación de FeS por efecto bacteriano) y se traduce como bacterias/mL.

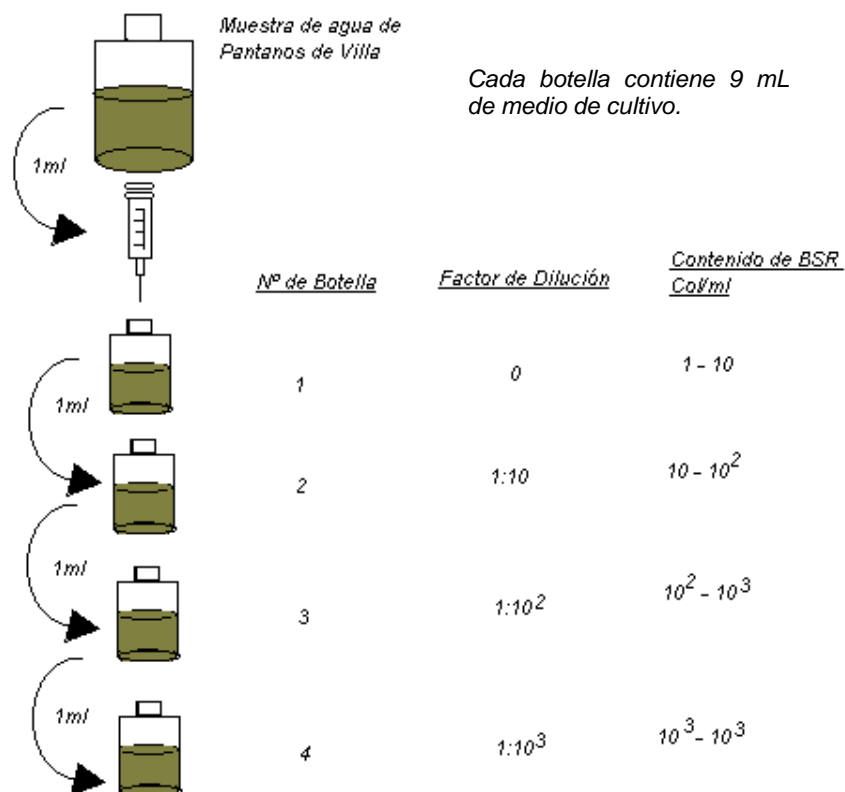


Fig. 3.8 Método de Dilución Exhaustiva para recuento de Bacterias Sulfato Reductor

Fuente: Elaboración propia

3.2.3.5.4 Determinación de la concentración de metales pesados

Para la determinación de concentración de metales pesados las muestras fueron tratadas según procedimiento descrito por Pott y Mattiason (2004). Se debe tomar 10 mL de muestra sobrenadante, las muestras se filtraron usando papel filtro whatman 40 para remover los desechos celulares y metal precipitado. Las muestras filtradas se deben tratar con peróxido de hidrógeno de 30 volúmenes (concentración final 3.5% v/v) para oxidar el sulfuro remanente y detener la reacción de precipitación. Después del tratamiento con peróxido, se debe añadir ácido nítrico y se almacenar las muestras a 4°C hasta el día del análisis.

La concentración de metales pesados fue cuantificada por espectroscopía de plasma acoplado (ICP) en los laboratorios de SGS o por espectroscopía de absorción atómica en el Laboratorio de la USAQ de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Además se empleó el espectrofotómetro de absorción atómica propiedad de la empresa minera Xstrata Tintaya para los análisis intermedios de cobre y hierro de las pruebas en bioreactores batch.

CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados que se han obtenido de la parte experimental de la tesis empleando los drenaje ácidos de la mina de Cerro de Pasco de la empresa minera Volcan (tanto el original, como el sintético) que se preparó con las concentraciones aproximadas de metales y sulfatos del drenaje ácido de mina original, para ambos métodos de tratamiento de los drenajes ácidos de mina, por el método químico y por el método biogénico, los sustratos empleados para los experimentos batch por el método biogénico fueron los estiércoles de vaca, oveja y aves de corral.

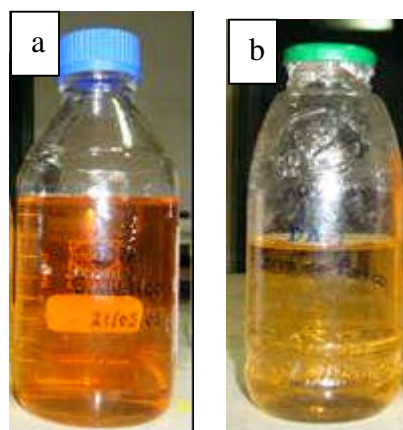


Fig. 4.1. Vista de muestras de drenaje ácido de mina a tratar a) Drenaje ácido de mina sintético; b) Drenaje ácido de mina natural

Fuente: Elaboración propia

4.1 Método químico

Mediante las experiencias con el método químico se evaluaron las cantidades óptimas de cal a adicionar en el proceso de neutralización del drenaje ácido de la mina de Cerro de Pasco, para ello se diseñó un sistema de pruebas con dos muestras: 1 sintética y una natural, con lo que se evaluó además la evolución de potencial de óxido reducción (Eh).

4.1.1 Experimento Batch

La finalidad de los experimentos en reactores batch fue determinar la cantidad de cal a adicionar para un volumen determinado de muestra de drenaje ácido de mina a fin de neutralizarla y llevarla a pH de 8, suficientemente necesario para precipitar tanto el Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , así

como los sulfatos para soportar un consumo remanente de alcalinidad por los complejos formados.

Se ensayó la prueba para las muestras de drenaje ácido de mina natural de la mina Cerro de Pasco como de drenaje ácido de mina sintético, en el siguiente cuadro se muestra un resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de neutralización con el método químico en lo que respecta a la precipitación de los distintos metales pesados y el porcentaje de reducción de los mismos.

Nótese que para el caso del catión calcio, este se ha incrementado significativamente en la muestra de drenaje ácido de mina sintético debido a la adición de cal (en la muestra sintética no se adicionó el catión Calcio), de manera similar en la muestra de drenaje ácido de mina natural el catión calcio se encuentra en concentración de 380 ppm y luego de neutralizarlo con cal se incrementó la concentración hasta más del doble como se aprecia en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Reducción de metales pesados con tratamiento químico en reactores batch

Efluente	Metal	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	% de Remoción	LMP 1	LMP 2
Sintético mina Cerro de Pasco	Cu ²⁺	106.6	0.04	99.96	0.5	0.3
	Fe ³⁺	2180	0.08	100.00	1.0	1.0
	Pb ²⁺	-	-	-	0.1	0.2
	Zn ²⁺	258	0.39	99.85	25.0	1.0
	Ca ²⁺	3.58	860	-23922.35	-	-
	SO ₄ ²⁻	6980	1980	71.63	400	-
Natural mina Cerro de Pasco	Cu ²⁺	105	0.01	99.99	0.5	0.3
	Fe ³⁺	1195	0.1	99.99	1.0	1.0
	Pb ²⁺	0.3	0.01	96.67	0.1	0.2
	Zn ²⁺	310.5	0.24	99.92	25.0	1.0
	Ca ²⁺	380	795	-109.21	-	-
	SO ₄ ²⁻	5100	1480	70.98	400	-

Fuente: Elaboración propia

Leyenda:

LMP 1: Límite máximo permisible según Ley General de Aguas Clase III (DL N° 17752 Art. 81)

LMP 2: Límite máximo permisible según MEM de emisión para las unidades minero-metalúrgicas.

La concentración de cal adicionada para neutralizar el drenaje ácido de mina natural de la mina Cerro de Pasco fue de 10 g/L. En la fig. 4.2 se puede ver el volumen de lechada de cal necesario para neutralizar 50 mL de drenaje ácido de mina natural, que al hacer las conversiones necesarias se aproxima a las 70 toneladas por día de cal que se adiciona a escala industrial en la compañía mineral Volcan para tratar un flujo de 147.74 L/s. Y en la figura 4.3 se muestra los resultados para el tratamiento del drenaje ácido de mina sintético.

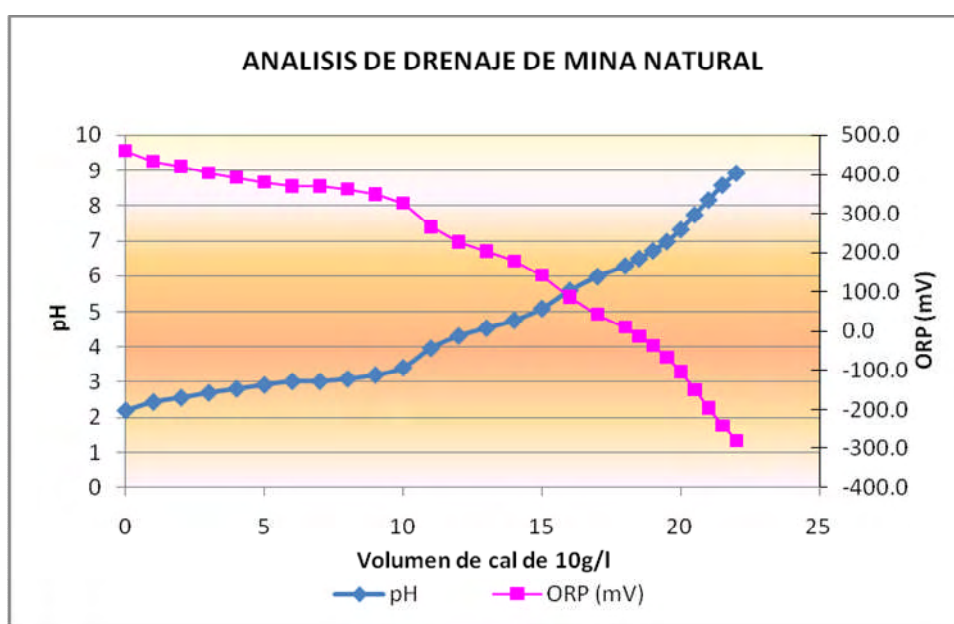


Fig. 4.2 Consumo de cal de la muestra de Drenaje ácido de Mina Natural de la mina Cerro de Pasco comparado con el pH y el potencial de óxido reducción

Fuente: Elaboración propia

El consumo de cal como era de esperarse fue mayor en la muestra sintética debido a que el pH inicial de esta muestra era menor (1.9) como se muestra en la tabla 3.1.

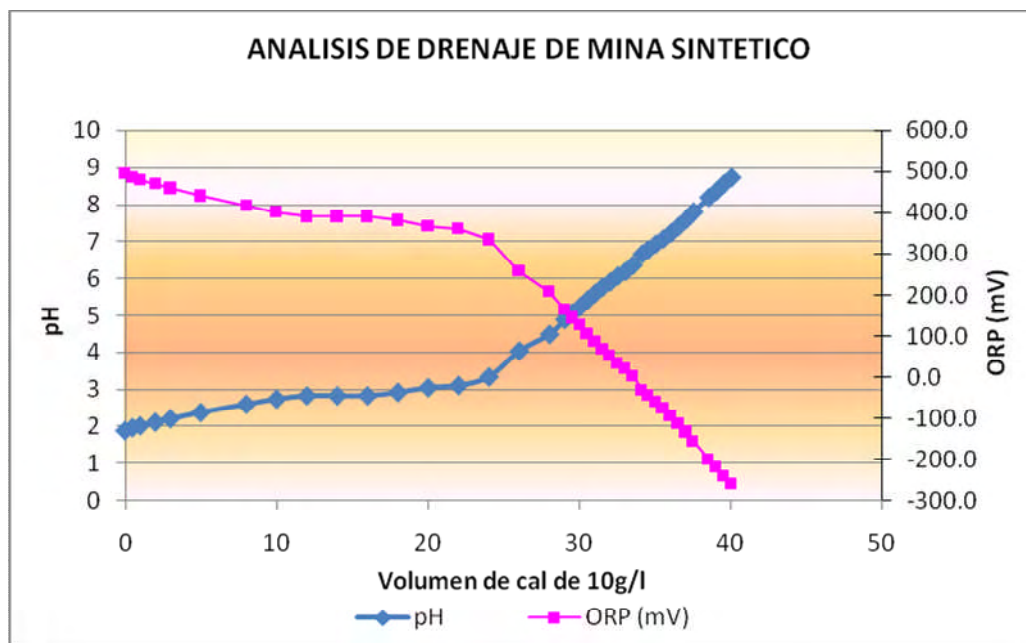


Fig. 4.3 Consumo de cal de la muestra de Drenaje Acido de Mina Sintético de la mina Cerro de Pasco comparado con el pH y el potencial de óxido reducción
Fuente: Elaboración propia

La otra apreciación es respecto a la relación inversamente proporcional del potencial de óxido reducción respecto al pH incluso se pudo observar un punto de quiebre cuando se llega a un pH entre 3.3 y 3.4 para los 2 casos y luego de ese punto recién empieza a incrementarse más rápidamente el pH con la adición de la cal.

A continuación se presenta una vista del experimento.



Fig. 4.4 Experimento Batch para tratamiento con cal para neutralización del drenaje ácido de la mina Cerro de Pasco
Fuente: Elaboración propia

4.1.2 Experimento en Reactor Continuo

Luego de haber determinado el volumen óptimo de solución de cal de 10 g/L se realizaron los cálculos para obtener el flujo de cal a adicionar para cada prueba de neutralización con cal en reactores continuos para las muestras de drenaje ácido de mina natural y sintético.

El flujo de drenaje ácido de mina que se adicionó a cada reactor continuo se calculó en base a un sub escalamiento en el orden de 1 a 10^{-6} , sabiendo que el flujo del DAM en planta es de 147.74 L/s (escala industrial) por tanto a escala de laboratorio el flujo medio a regular fue de 8.9 mL de DAM/min y el tiempo de residencia promedio calculado fue de 56 minutos.

Del análisis de consumo de cal realizado en los reactores batch que fue de 0.38 g (38 mL de solución de cal de 10g/L) para neutralizar un volumen de 50 mL de DAM sintético y el consumo de cal para neutralizar el DAM natural fue de 0.21 g (21 mL de solución de cal de 10 g/L) se obtiene los flujos a regular de solución de cal diluída (10 g/L):

- para tratamiento del DAM sintético: 6.6 mL/min;
- para tratamiento del DAM natural: 3.6 mL/min.

Para verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos en laboratorio se hizo un escalamiento de ambos flujos tanto para el tratamiento del DAM natural como para el tratamiento del DAM sintético obteniéndose que a condiciones de planta para tratar diariamente 174.4 L/s de drenaje ácido de mina sería necesario adicionar:

- 52.3 toneladas de cal por día (pH .2.21 DAM Natural)
- 94.5 toneladas de cal por día (pH .1.88 DAM Sintético)

Por lo cual queda verificado el consumo de cal diario que se reportó de datos de planta que fue de 70 toneladas por día.

En la prueba de tratamiento químico en reactores continuos se obtuvieron remociones de metales pesados similares a las obtenidas en los reactores batch como se presenta en la tabla 4.2 a continuación.

Tabla 4.2. Reducción de metales pesados con tratamiento químico en reactores continuos

Efluente	Metal	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	% de Remoción	LMP 1	LMP 2
Sintético mina Cerro de Pasco	Cu ²⁺	106.6	0.03	99.97	0.5	0.3
	Fe ³⁺	2180	0.06	100.00	1.0	1.0
	Pb ²⁺	-	-	-	0.1	0.2
	Zn ²⁺	258	0.33	99.87	25.0	1.0
	Ca ²⁺	3.58	870	-24201.68	-	-
	SO ₄ ²⁻	6980	1900	72.78	400	-
Natural mina Cerro de Pasco	Cu ²⁺	105	0.01	99.99	0.5	0.3
	Fe ³⁺	1195	0.08	99.99	1.0	1.0
	Pb ²⁺	0.3	0.01	96.67	0.1	0.2
	Zn ²⁺	310.5	0.22	99.93	25.0	1.0
	Ca ²⁺	380	780	-105.26	-	-
	SO ₄ ²⁻	5100	1370	73.14	400	-

Fuente: Elaboración propia

Leyenda:

LMP 1: Límite máximo permisible según Ley General de Aguas Clase III

LMP 2: Límite máximo permisible según MEM de emisión para unidades minero-metalúrgicas.

4.1.2.1 Relación entre pH y precipitación de Cu²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ y SO₄²⁻ en tratamiento químico de DAM sintético

Se pudo verificar una remoción de prácticamente el 100% de los metales con la adición de cal, con excepción del catión calcio, este se incrementa precisamente por la adición de la cal que es un compuesto de calcio empleado para la neutralización de cada uno de los drenajes ácidos de mina evaluados.

Lamentablemente no se pudo analizar la concentración de metales pesados en cada punto de adición de cal como se hizo para las mediciones de pH y potencial de óxido reducción y buscar alguna correlación más precisa por cuestión de costo de análisis, se tendrían que haber analizado por lo menos 10 puntos, sin embargo con los puntos inicial y final se tiene una idea del efecto que tiene el pH respecto a la presencia de metales pesados en solución de los drenajes ácidos de mina evaluados. Y respecto a la remoción de

sulfatos se alcanzó una remoción de 72.8% como se muestra en la tabla 4.2.

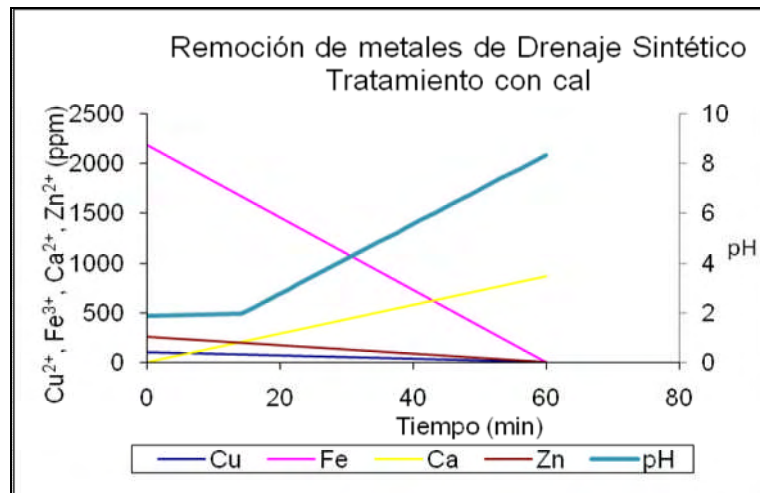


Fig. 4.5 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina sintético y pH para el tratamiento químico
Fuente: Elaboración propia

4.1.2.2 Relación entre pH y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} en tratamiento químico de DAM natural

De manera similar que para el drenaje ácido de mina sintético la concentración del catión calcio se incrementa en este caso de 380 a 780 ppm.

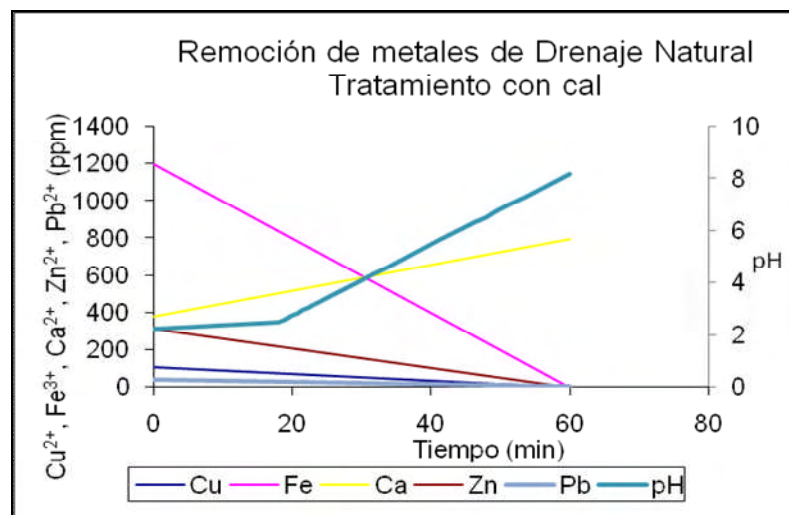


Fig. 4.6 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina natural y pH para el tratamiento químico
Fuente: Elaboración propia

Los sulfatos también se precipitaron y en la solución tratada se consiguió remover el 73.14%.

4.1.2.3 Relación entre potencial redox y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} en tratamiento químico de DAM sintético

Como se aprecia en la figura 4.7 existe una relación directamente proporcional entre la remoción de los metales pesados del drenaje ácido de mina sintético con respecto al potencial de óxido reducción ya que al estar más clarificada y libre de metales el agua tiene un comportamiento similar a un agua de uso doméstico en el que los niveles de ORP se encuentran por debajo de los 0 mV.

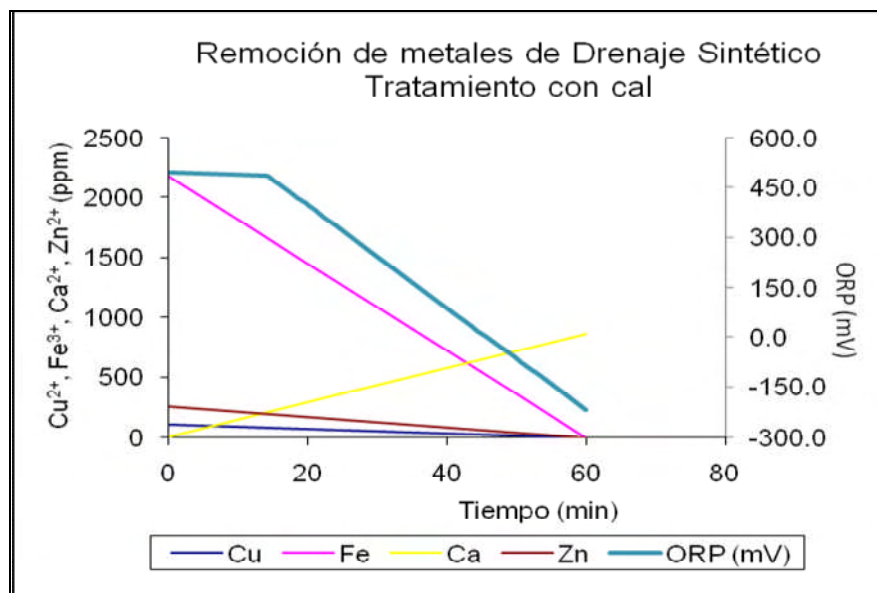


Fig. 4.7 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina sintético y ORP para el tratamiento químico

Fuente: Elaboración propia

4.1.2.4 Relación entre potencial redox y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} en tratamiento químico de DAM natural

De manera similar que para el tratamiento con cal del drenaje de mina sintético la relación entre el potencial de óxido reducción y la remoción de metales es directamente proporcional y va disminuyendo a medida que se van precipitando los metales pesados como se aprecia en la figura 4.8.

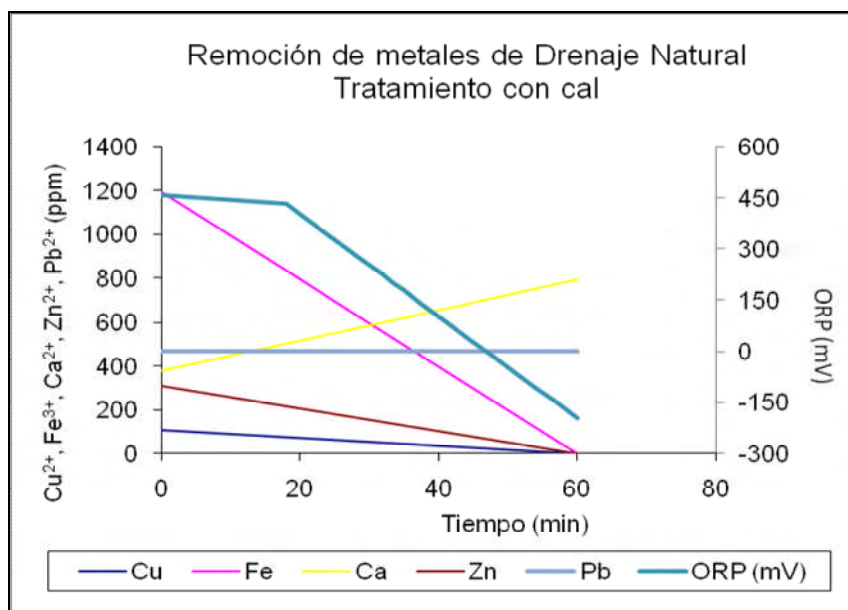


Fig. 4.8 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina natural y ORP para el tratamiento químico

Fuente: Elaboración propia

4.2 Método biogénico

Para el tratamiento de los drenajes ácidos de mina sintético y natural en batch como se mencionó en el capítulo anterior de diseño de la investigación fue necesaria la recolección de sustratos que se emplean como fuente de energía y para crecimiento de las bacterias sulfato-reductoras que se emplean en los bioreactores batch. En las siguientes figuras se muestra un detalle de los puntos de muestreo y procesamiento de los 3 tipos de estiércol empleados para la experiencia.



Fig. 4.9 Vista de punto de muestreo de sustrato estiércol de vaca para experimentos en reactores batch

Fuente: Elaboración propia



Fig. 4.10 Preparación de sustratos para prueba en reactores batch, a) y b) Estiércol de oveja, c) Estiércol de aves de corral

Fuente: Elaboración propia

Para la obtención del inóculo de bacterias sulfato reductos se tomaron 5 puntos de muestreo por duplicado en zonas representativas de los Pantanos de Villa, 2 en la Laguna Mayor que forma parte del circuito tradicional de los Pantanos de Villa (Fig. 5.1 y Fig. 5.2), y las 8 restantes se tomaron en la Laguna Génesis del Circuito Tablitas y Espejos, en la zona del embarcadero se tomaron 2 muestras y 6 muestras en un recorrido en bote por la Laguna.

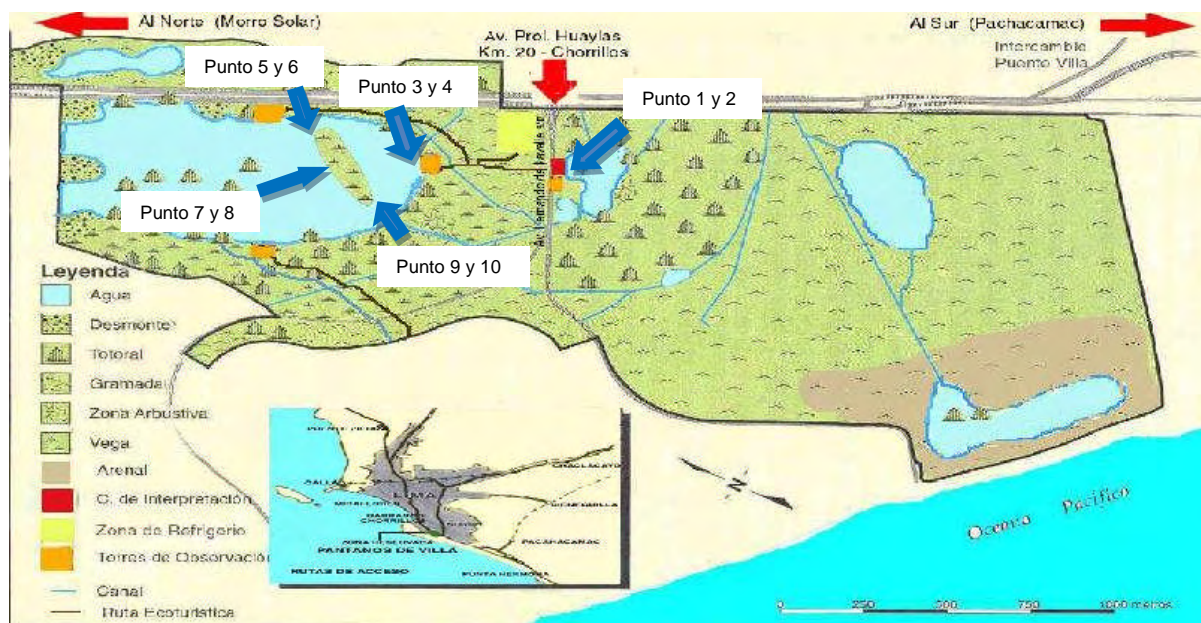


Fig 4.11 Puntos de monitoreo en las Lagunas Mayor y Génesis de los Pantanos de Villa

Fuente: Modificación de Polo, E. (2004)

Las flora predominante en los Pantanos de Villa está compuesta principalmente por: totoras (*Thypha domingueifis*), grama salada (*Diftichlis spicata*) y en la flora marina se encuentran algunas especies de algas, las cuales al descomponerse y

por las altas temperaturas estarían promoviendo el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras en forma nativa.

4.2.1 Crecimiento Bacteriano

Se realizó el procesamiento de las 10 muestras las cuales por dilución exhaustiva desde 10^{-1} hasta 10^{-6} se sembraron en medio de cultivo API, de las cuales a los 39 días de iniciada la siembra se seleccionaron las muestras en las que había precipitaciones negras, indicativo de crecimiento de consorcio de bacterias sulfato reductoras, destacándose las muestras 3 y 4 con crecimiento en el orden de 10^4 bacterias/mL y la muestra 8 con crecimiento de hasta 10^6 bacterias/mL, (ver Figuras de 5.7 a 5.16).

Dentro de este consorcio de bacterias sulfato reductoras se identificó el crecimiento de bacterias de los géneros: *Desulfovibrio*, *Desulfomonas* y *Desulfococcus*.

Por lo cual se seleccionaron estas muestras para realizar la siembra en medio API nuevo a fin de obtener cepas de bacterias sulfato reductoras con mayor actividad para inocular en las siguientes pruebas para la generación de sulfuro de hidrógeno biogénico, el crecimiento del consorcio de bacterias sulfato-reductoras obtenidas de este modo fue rápido ya que en 4 días ya se había generado sulfuro de hierro que da la coloración negra al medio donde crece el consorcio de BSR como se muestra en la figura siguiente.



Fig. 4.12 Vista de Consorcio PV-01 empleado para pruebas de tratamiento de drenaje ácido de mina por el método biogénico

Fuente: Elaboración propia

4.2.2 Actividad Bacteriana

De las bacterias sulfato reductoras aisladas en los Pantanos de Villa se realizaron 2 repiques con la finalidad de purificar e incrementar la población bacteriana, a continuación se presentan 2 microfotografías tomadas a las bacterias que se inocularon a las pruebas en batch con los 3 sustratos y a las pruebas en 2 reactores.

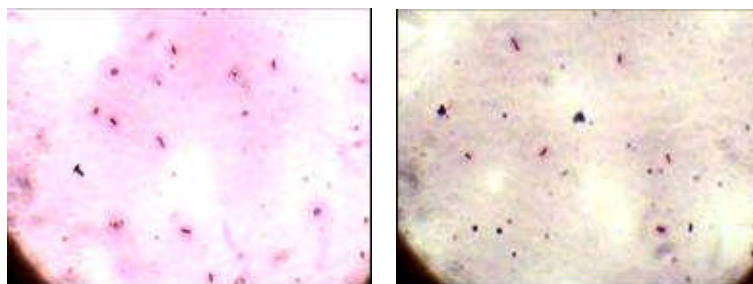


Fig. 4.13 Microfotografías consorcio de bacterias sulfato reductoras inoculadas a las pruebas de tratamiento de drenajes ácidos de mina por el método biogénico

Fuente: Elaboración propia

4.2.3 Experimentos Batch

Las pruebas en los reactores batch se desarrollaron durante 51 días, poniendo en contacto el drenaje ácido de mina con cada uno de los sustratos y el consorcio de bacterias PV-01, sin embargo al realizar los 4 primeros muestreos se observó que el pH de cada experiencia aumentaba lentamente todos menores a pH 4, por lo que a las 260 horas se decidió adicionar una solución 0.6 N de hidróxido de sodio con la finalidad de incrementar el pH por encima de 5 y promover con ello la actividad bacteriana del inóculo adicionado.

La matriz de pruebas realizadas en reactores batch fue la siguiente:

Tabla 4.3 Matriz de experimento en reactores batch

Código	Muestra a tratar	Sustrato	Volumen de muestra (mL)	Peso de sustrato (g)	Volumen de inóculo (mL)
1	DAM Natural	estiércol de oveja	500	15	50
2	DAM Natural	estiércol de vaca	500	15	50
3	DAM Natural	estiércol de aves de corral	500	15	50
4	DAM Sintético	estiércol de oveja	500	15	50
5	DAM Sintético	estiércol de vaca	500	15	50
6	DAM Sintético	estiércol de aves de corral	500	15	50

Fuente: Elaboración propia

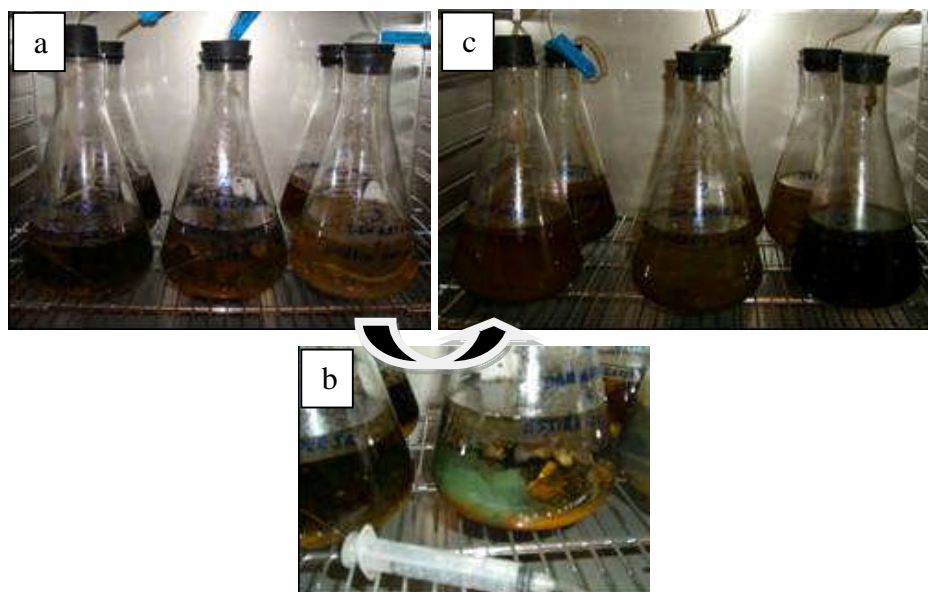


Fig. 4.14 Vista de experimento en 6 reactores batch a las a) 13 horas, b) a las 280 horas y c) a las 1150 horas

Fuente: Elaboración propia

Los resultados obtenidos en los 6 bioreactores estacionarios se muestran a continuación en la tabla 4.4.

Los porcentajes de remoción de metales son menores en el DAM sintético principalmente debido a que no se consiguió incrementar el pH más de 5.5, en tanto que para el caso de drenaje ácido de mina natural que tenía un pH inicial de 2.21 mayor que el pH del drenaje ácido de mina sintético que fue de 1.88, se consiguió incrementar el pH hasta valores por encima de 6.5, sin embargo para ambos casos el pH se encuentra dentro del rango permisible de efluentes que se estipula en los límites de calidad de agua vigentes en el Perú de acuerdo a la ley general de aguas (DL N° 17752, Art. 81).

Sin embargo para el caso de los metales pesados y los sulfatos en el drenaje ácido de mina sintético tratado se encuentran por encima de los límites máximos permisibles, debido fundamentalmente a 2 razones, la primera antes mencionada ya que el pH de ninguno de los 3 tratamientos con estiércoles del drenaje ácido de mina sintético se consiguió incrementar más de 5.5 y la segunda debido a que el hierro en concentraciones superiores a 400 ppm es un agente inhibitorio para el desarrollo y crecimiento de las bacterias sulfato reductoras según investigaciones antes realizadas por González⁽²⁰⁾.

Tabla 4.4 Reducción de metales pesados en muestra de drenaje ácido de mina sintético y natural con tratamiento biogénico en reactores batch

Efluente	Sustrato	Metal	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	% de Remoción	LMP 1	LMP 2
Sintético mina Cerro de Pasco	Estiércol de oveja	Cu ²⁺	106.6	16.23	84.77	0.5	0.3
		Fe ³⁺	2180	598.3	72.56	1.0	1.0
		Pb ²⁺	-	-	-	0.1	0.2
		Zn ²⁺	258	47.23	81.69	25.0	1.0
		Ca ²⁺	3.58	1.15	67.88	-	-
		SO ₄ ²⁻	6980	2476	64.53	400	-
Sintético mina Cerro de Pasco	Estiércol de vaca	Cu ²⁺	106.6	8.32	92.20	0.5	0.3
		Fe ³⁺	2180	323.6	85.16	1.0	1.0
		Pb ²⁺	-	-	-	0.1	0.2
		Zn ²⁺	258	33.6	86.98	25.0	1.0
		Ca ²⁺	3.58	1.03	71.23	-	-
		SO ₄ ²⁻	6980	1580	77.36	400	-
Sintético mina Cerro de Pasco	Estiércol de aves de corral	Cu ²⁺	106.6	7.15	93.29	0.5	0.3
		Fe ³⁺	2180	398.2	81.73	1.0	1.0
		Pb ²⁺	-	-	-	0.1	0.2
		Zn ²⁺	258	26.7	89.65	25.0	1.0
		Ca ²⁺	3.58	0.93	74.02	-	-
		SO ₄ ²⁻	6980	1490	78.65	400	-
Natural mina Cerro de Pasco	Estiércol de oveja	Cu ²⁺	105	9.34	91.10	0.5	0.3
		Fe ³⁺	1195	176.4	85.24	1.0	1.0
		Pb ²⁺	0.3	0.03	90.00	0.1	0.2
		Zn ²⁺	310.5	19.4	93.75	25.0	1.0
		Ca ²⁺	380	110	71.05	-	-
		SO ₄ ²⁻	5100	1460	71.37	400	-
Natural mina Cerro de Pasco	Estiércol de vaca	Cu ²⁺	105	0.03	99.97	0.5	0.3
		Fe ³⁺	1195	14.7	98.77	1.0	1.0
		Pb ²⁺	0.3	0.02	93.33	0.1	0.2
		Zn ²⁺	310.5	0.43	99.86	25.0	1.0
		Ca ²⁺	380	0.54	99.86	-	-
		SO ₄ ²⁻	5100	1054	79.33	400	-
Natural mina Cerro de Pasco	Estiércol de aves de corral	Cu ²⁺	105	0.01	99.99	0.5	0.3
		Fe ³⁺	1195	5.2	99.56	1.0	1.0
		Pb ²⁺	0.3	0.01	96.67	0.1	0.2
		Zn ²⁺	310.5	0.37	99.88	25.0	1.0
		Ca ²⁺	380	0.18	99.95	-	-
		SO ₄ ²⁻	5100	1005	80.29	400	-

Fuente: Elaboración propia

Leyenda:

LMP 1: Límite máximo permisible según Ley General de Aguas Clase III

LMP 2: Límite máximo permisible según MEM de emisión para unidades minero-metalúrgicas.

Este tratamiento en bioreactores batch no tuvo muy buenos resultados debido a la limitante del pH, ya que al poner en contacto el drenaje ácido de mina con los inóculos de bacterias del consorcio PV-01 y cada uno de los estiércoles se obtuvieron pH iniciales bajos por debajo de 3, sin embargo el pH óptimo para el crecimiento de las bacterias sulfato-reductoras es 7.5 ± 0.2 , por lo que fue necesario adicionar hidróxido de sodio a las 400 horas para incrementar el pH y reactivar las bacterias, entonces se trataría de un proceso combinado químico biogénico y no netamente biogénico.

4.2.3.1 Relación entre pH y precipitación de Cu^{2+} en experimentos en bioreactores batch

En la tabla 4.4 y figura 4.15 se aprecia la relación inversamente proporcional entre el pH de los drenajes ácidos de mina tanto natural como sintético tratados en los bioreactores batch con los 3 sustratos evaluados (estiércol de oveja, estiércol de vaca y estiércol de aves de corral), notándose claramente una mayor eficiencia tanto en remoción de metales pesados como en neutralización de los drenajes ácidos de mina en las experiencias donde se empleó el sustrato estiércol aves de corral seguido del sustrato estiércol de vaca, esto tanto para la muestra de drenaje ácido de mina natural como para la muestra de drenaje ácido de mina sintético.

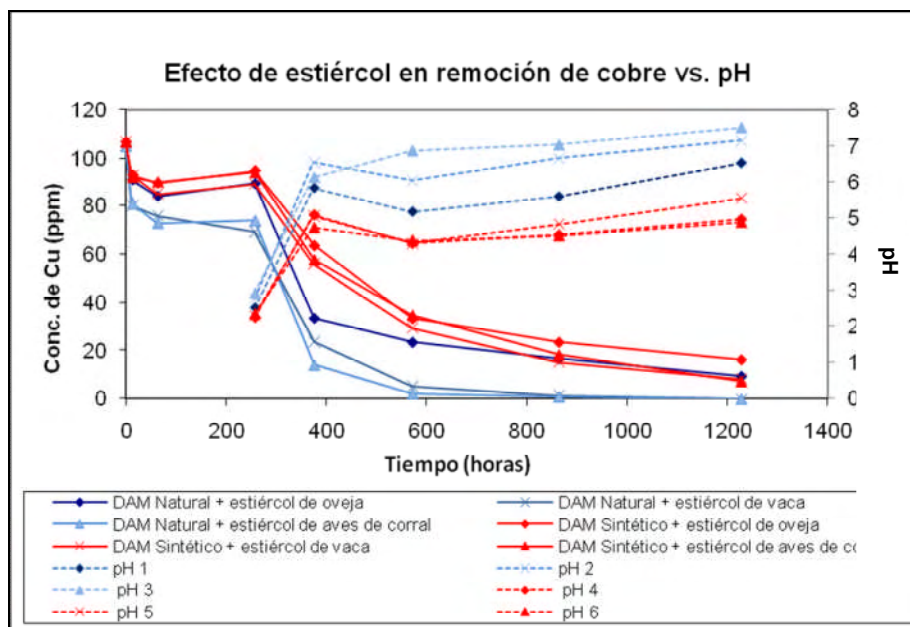


Fig. 4.15 Relación entre precipitación de Cu^{2+} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch

Fuente: Elaboración propia

4.2.3.2 Relación entre pH y precipitación de Fe^{+3} en experimentos en bioreactores batch

En el caso de la precipitación de hierro de los drenajes ácidos de mina tratados se observa la misma tendencia que para el caso del cobre, hubo mayor eficiencia de remoción y neutralización empleando el sustrato estiércol de aves de corral seguido por el sustrato estiércol de oveja.

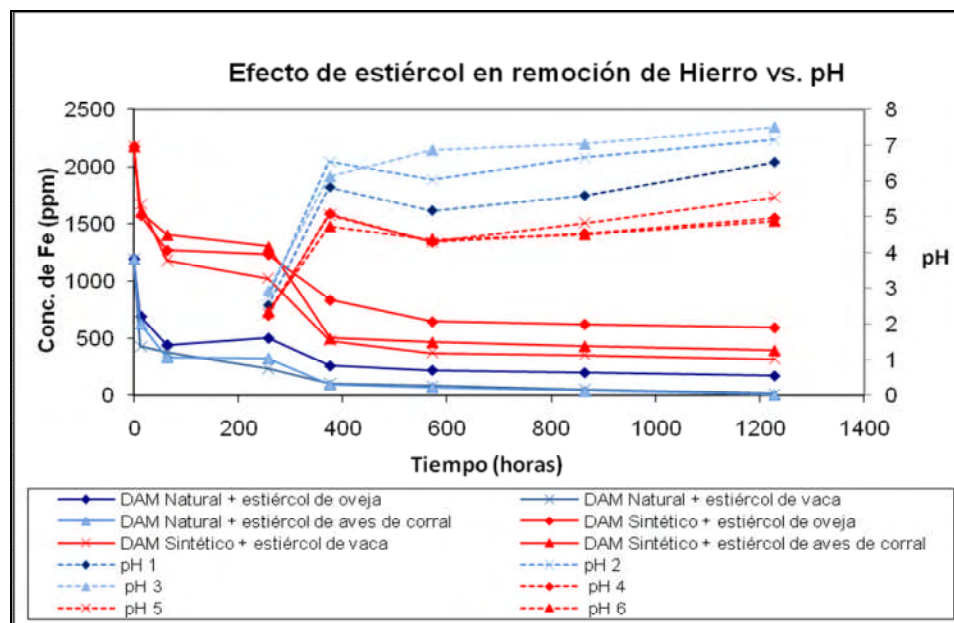


Fig. 4.16 Relación entre precipitación de Fe^{3+} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch

Fuente: Elaboración propia

4.2.3.3 Relación entre pH y precipitación de Pb^{+2} en experimentos en bioreactores batch

Las concentraciones de plomo solo se midieron al inicio y al final (a las 1227 horas) de las experiencias en el drenaje ácido de mina natural y en el sintético como se muestra en la figura 4.17, mientras que el pH si fue medido desde las 257 horas.

Solo se muestran los resultados obtenidos para las muestras de drenaje ácido de mina natural ya que en el drenaje ácido sintético no se adicionó sulfato de plomo debido a la baja concentración inicial de plomo (0.3 ppm).

Como se mencionó antes, a las 260 horas se adicionó hidróxido de sodio 0.6N para incrementar el pH, de allí que en la figura 4.17 se observe el incremento significativo del pH en el muestreo de las 375 horas.

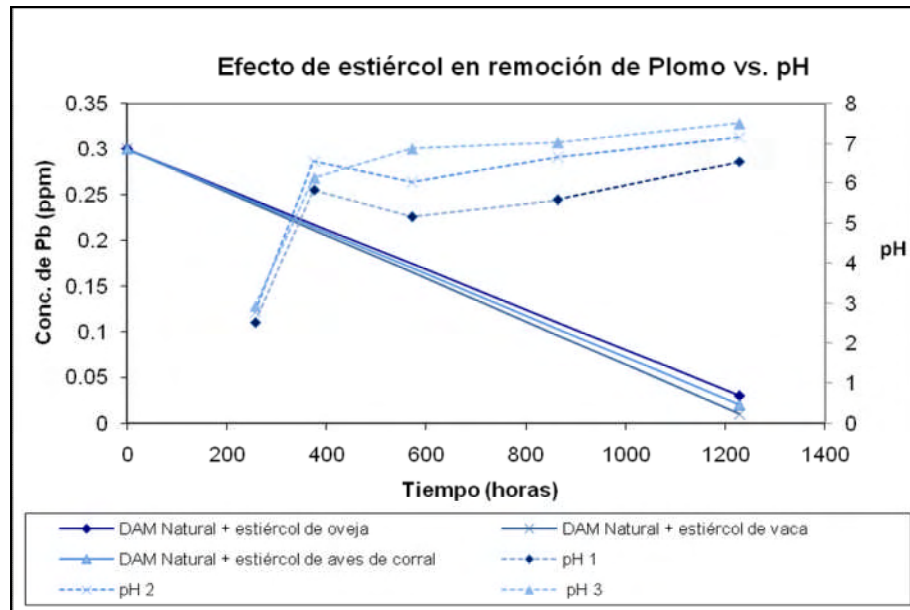


Fig. 4.17 Relación entre precipitación de Pb^{2+} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch

Fuente: Elaboración propia

4.2.3.4 Relación entre pH y precipitación de Zn^{+2} en experimentos en bioreactores batch

Al igual que el caso de la medición de las concentraciones del plomo sólo se midió al inicio y al final de la experiencia, se observa el efecto que tiene el pH respecto a la precipitación de zinc a valores de pH mayores se tiene mayor eficiencia en la remoción de metales pesados ya que en general para la muestra de DAM natural se obtuvieron concentraciones cercanos a 0.4 ppm en las evaluaciones con sustrato de estiércol de aves de corral y estiércol de vaca (ver tabla 4.4 y figura 4.18).

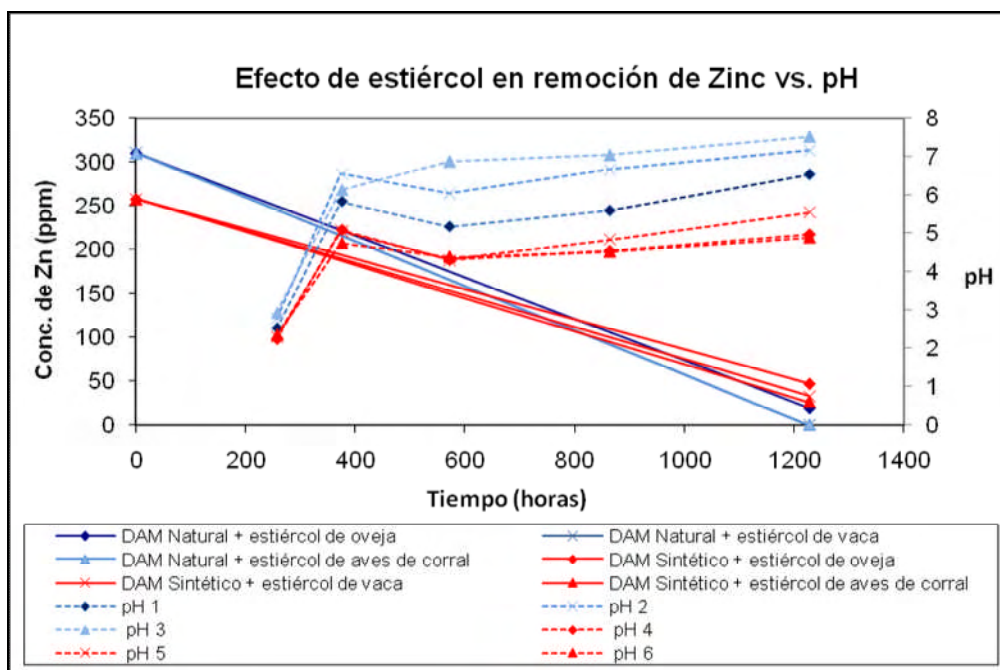


Fig. 4.18 Relación entre precipitación de Zn^{2+} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch

Fuente: Elaboración propia

4.2.3.5 Relación entre pH y precipitación de SO_4^{2-} en experimentos en bioreactores batch

La relación entre la precipitación de sulfatos y el pH también es inversamente proporcional, a mayores valores de pH se tiene mayor precipitación de sulfatos, sin embargo las concentraciones finales alcanzadas sobre pasan el límite máximo permisible para sulfatos de 400 ppm según la ley general de aguas (DL N° 17752 Art. 81) para aguas de la clase 3 (aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales). Para las otras clases de agua no se especifica un límite máximo permisible para sulfatos.

En la figura 4.19 se muestra esta relación entre los sulfatos y el pH para los 6 experimentos con los distintos sustratos evaluados y para las 2 muestras de drenaje ácido de mina a tratar.

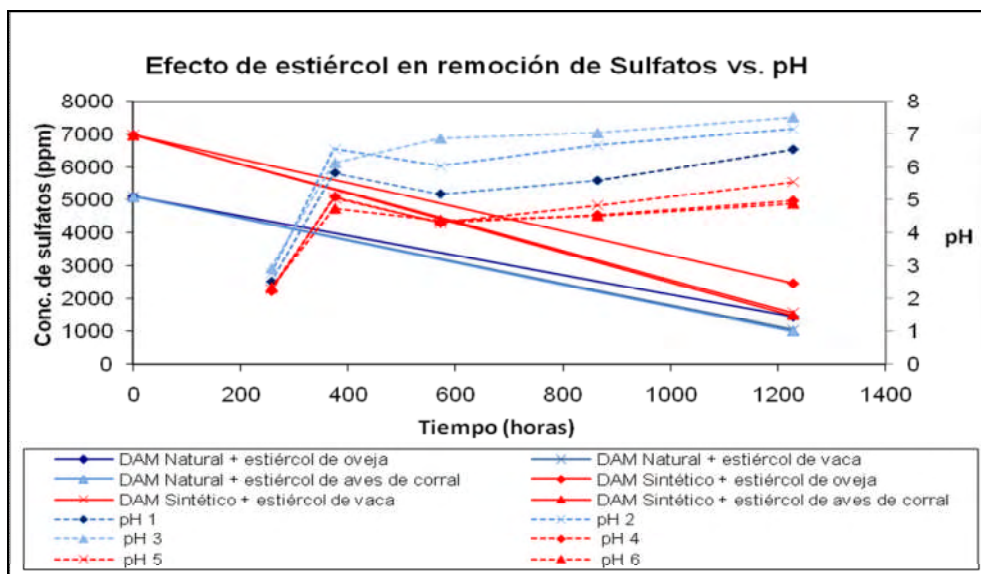


Fig. 4.19 Relación entre precipitación de SO_4^{2-} y pH para el tratamiento biogénico en bioreactores batch
Fuente: Elaboración propia

4.2.3.6 Relación entre potencial redox y precipitación de Cu^{+2} en experimentos en bioreactores batch

La relación entre la precipitación de metales pesados y el potencial de óxido reducción es directamente proporcional como se puede apreciar en las figuras 4.20 a 4.24 para los distintos metales pesados analizados así como para la relación sulfatos respecto al ORP.

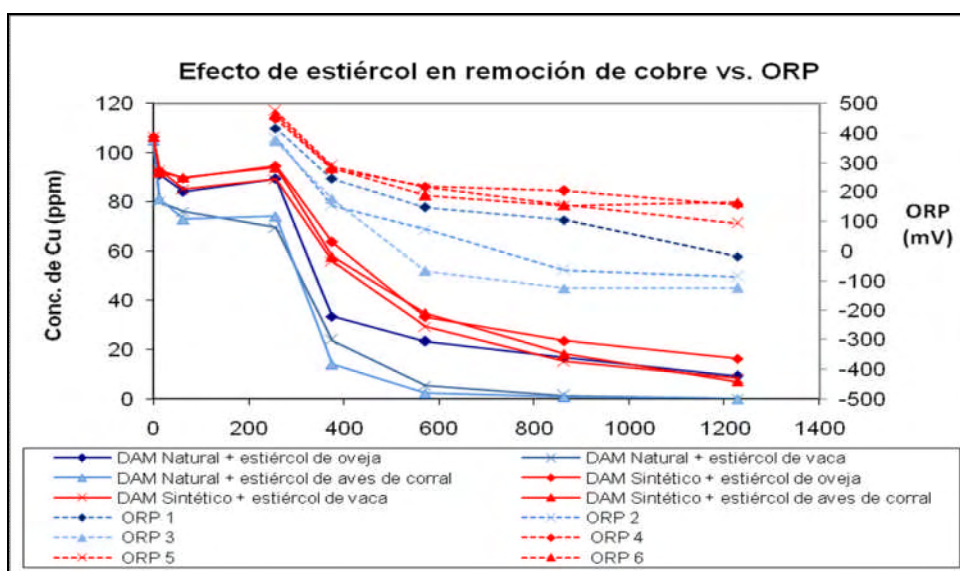


Fig. 4.20 Relación entre precipitación de Cu^{+2} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch
Fuente: Elaboración propia

4.2.3.7 Relación entre potencial redox y precipitación de Fe^{+3} en experimentos en bioreactores batch

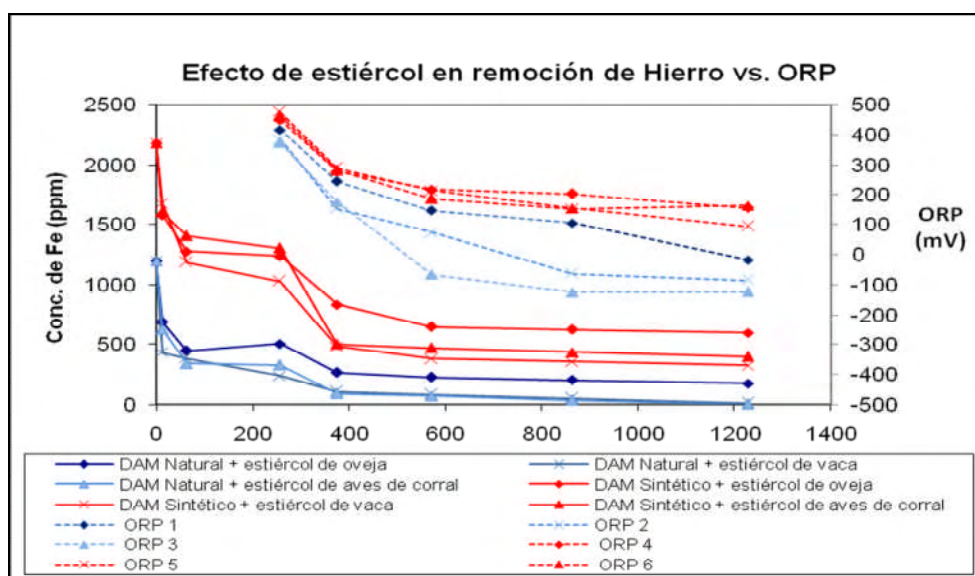


Fig. 4.21 Relación entre precipitación de Fe^{3+} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch

Fuente: Elaboración propia

4.2.3.8 Relación entre potencial redox y precipitación de Pb^{+2} en experimentos en bioreactores batch

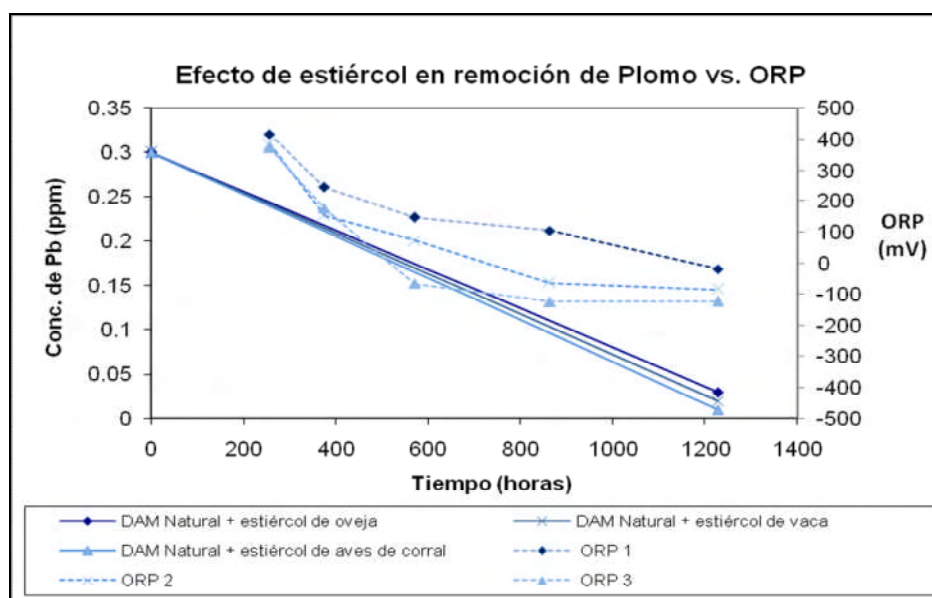


Fig. 4.22 Relación entre precipitación de Pb^{2+} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch

Fuente: Elaboración propia

4.2.3.9 Relación entre potencial redox y precipitación de Zn^{+2} en experimentos en bioreactores batch

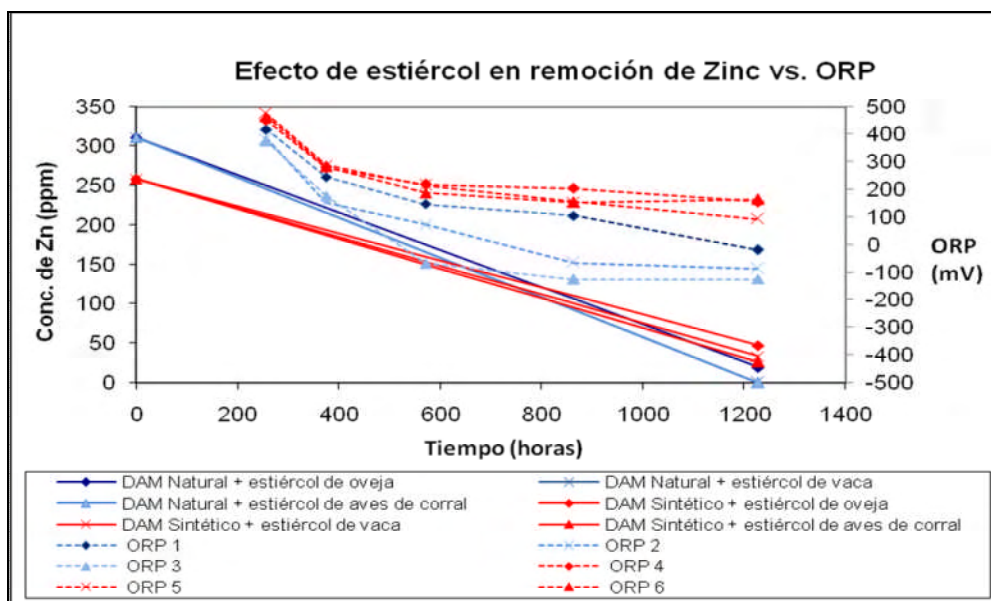


Fig. 4.23 Relación entre precipitación de Zn^{2+} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch

Fuente: Elaboración propia

4.2.3.10 Relación entre potencial redox y precipitación de SO_4^{2-} en experimentos en bioreactores batch

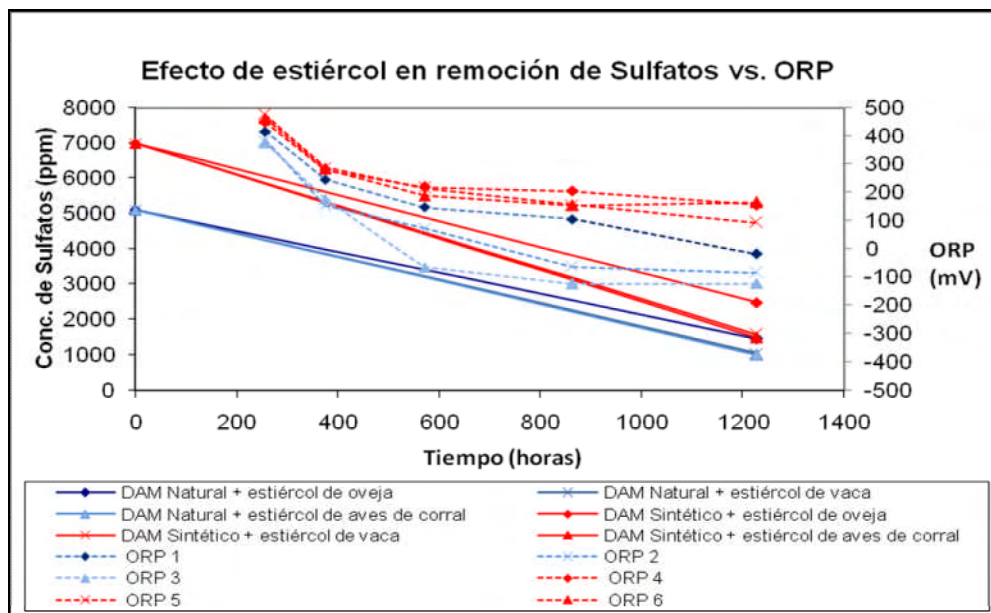


Fig. 4.24 Relación entre precipitación de SO_4^{2-} y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en bioreactores batch

Fuente: Elaboración propia

4.2.4 Experimentos en 2 etapas

Las experiencias en 2 bioreactores consistieron en generar el sulfuro de hidrógeno en un envase completamente cerrado, solo con un punto de salida del gas hacia el otro reactor que contiene el drenaje ácido de mina natural y sintético como se verá más adelante, en primera instancia se colocó un bomba peristáltica que dosificaría el gas al drenaje ácido de mina, sin embargo debido a la poca generación del gas, la bolsa que capturaría el gas fue retirada y se conectó directamente al recipiente contenedor del gas.

También fue necesario colocar una cocinilla bajo los matraces a fin de darle la temperatura para el crecimiento de las bacterias sulfato-reductoras que son las encargadas de generar el sulfuro de hidrógeno.

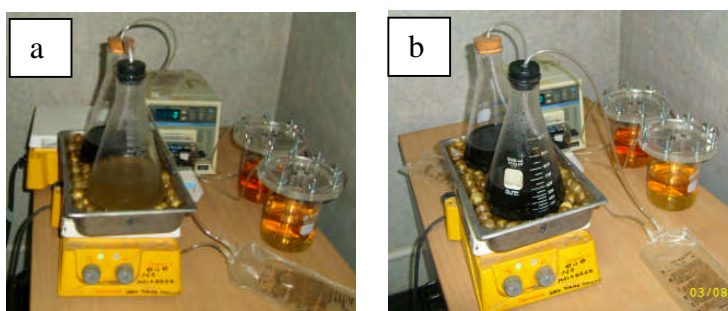


Fig. 4.25 Prueba de Tratamiento de drenaje ácido de mina natural y sintético en 2 bioreactores a) a las 15 horas y b) a las 26 horas

Fuente: Elaboración propia

Los resultados obtenidos con los experimentos en 2 etapas se muestran en la tabla 4.5, se puede apreciar una mayor eficiencia en general en la remoción de los metales pesados tanto para la muestra de drenaje ácido de mina natural como para la muestra de drenaje ácido de mina sintético, ya que se tiene por separado un bioreactor exclusivo para el crecimiento del consorcio de bacterias sulfato reductoras PV-01 y la generación de sulfuro de hidrógeno donde se podía mantener el pH en valores de 7.5 sin interferir con el pH de los drenajes ácidos de mina a tratar ya que estos se encontraban en otro contenedor al cual ingresaba el gas generado por el consorcio de bacterias PV-01, llegándose a obtener eficiencias de remoción superiores al 98% en 21 días de tratamiento biogénico, solo en el caso de los sulfatos se removieron en promedio 97.5% con concentraciones finales de sulfato en los DAM tratados de 190 y 125 ppm, valores por debajo del

límite máximo permisible para sulfatos (400 ppm) según Ley General de Aguas DL 17752 para la clase 3.

Tabla 4.5 Reducción de metales pesados en muestra de drenaje ácido de mina sintético y natural con tratamiento biogénico en 2 etapas

Efluente	Metal	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	% de Remoción	LMP 1	LMP 2
Sintético mina Cerro de Pasco	Cu ²⁺	106.6	0.08	99.92	0.5	0.3
	Fe ³⁺	2180	0.15	99.99	1.0	1.0
	Pb ²⁺	-	-	-	0.1	0.2
	Zn ²⁺	258	0.45	99.83	25.0	1.0
	Ca ²⁺	3.58	0.07	98.04	-	-
	SO ₄ ²⁻	6980	190	97.28	400	-
Natural mina Cerro de Pasco	Cu ²⁺	105	0.01	99.99	0.5	0.3
	Fe ³⁺	1195	0.11	99.99	1.0	1.0
	Pb ²⁺	0.3	0.01	96.67	0.1	0.2
	Zn ²⁺	310.5	0.19	99.94	25.0	1.0
	Ca ²⁺	380	0.16	99.96	-	-
	SO ₄ ²⁻	5100	125	97.55	400	-

Fuente: Elaboración propia

Leyenda:

LMP 1: Límite máximo permisible según Ley General de Aguas Clase III

LMP 2: Límite máximo permisible según MEM de emisión para unidades minero-metalúrgicas.

4.2.4.1 Relación entre pH y precipitación de Cu²⁺, Fe³⁺, y Zn²⁺ en tratamiento biológico de DAM sintético

La relación entre pH y precipitación de metales pesados es inversamente proporcional llegándose a obtener valores de pH de 7.3 a 7.9. El catión calcio no es un metal pesado pero se ha considerado para comparar con las concentraciones de calcio obtenidas en los drenajes ácidos de mina tratados por el método químico con cal en el que se incrementa significativamente.

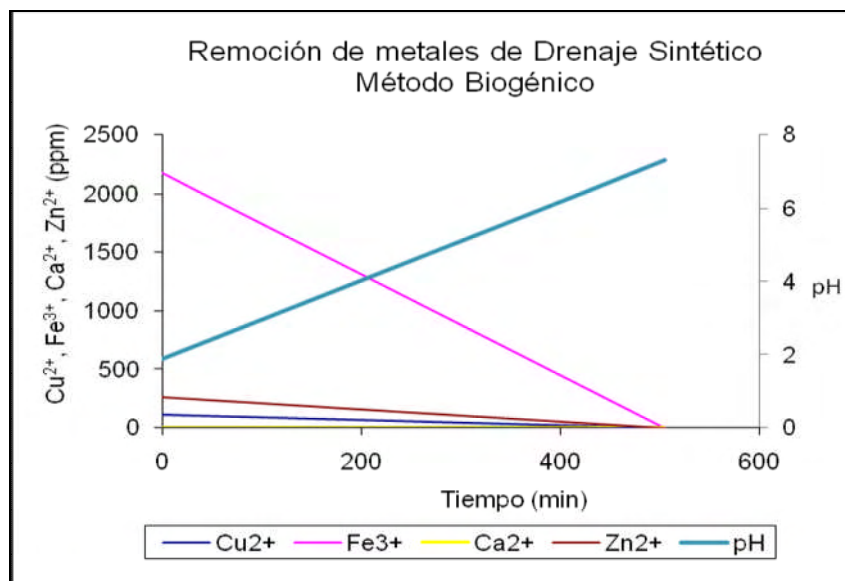


Fig. 4.26 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina sintético y pH para el tratamiento biogénico en 2 etapas

Fuente: Elaboración propia

4.2.4.2 Relación entre pH y precipitación de Cu^{+2} , Fe^{3+} , Pb^{+2} y Zn^{+2} en tratamiento biológico de DAM natural

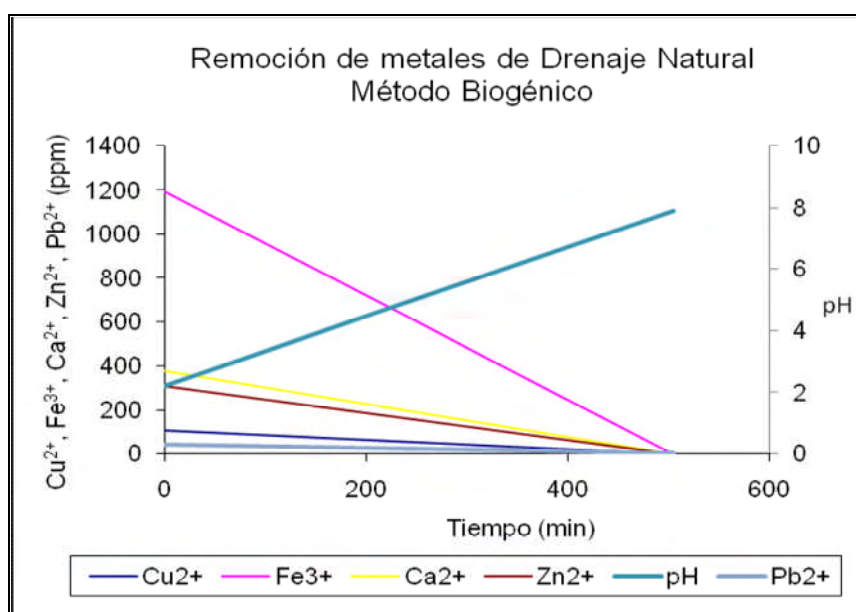


Fig. 4.27 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina natural y pH para el tratamiento biogénico en 2 etapas

Fuente: Elaboración propia

4.2.4.3 Relación entre potencial redox y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} en tratamiento biológico de DAM sintético

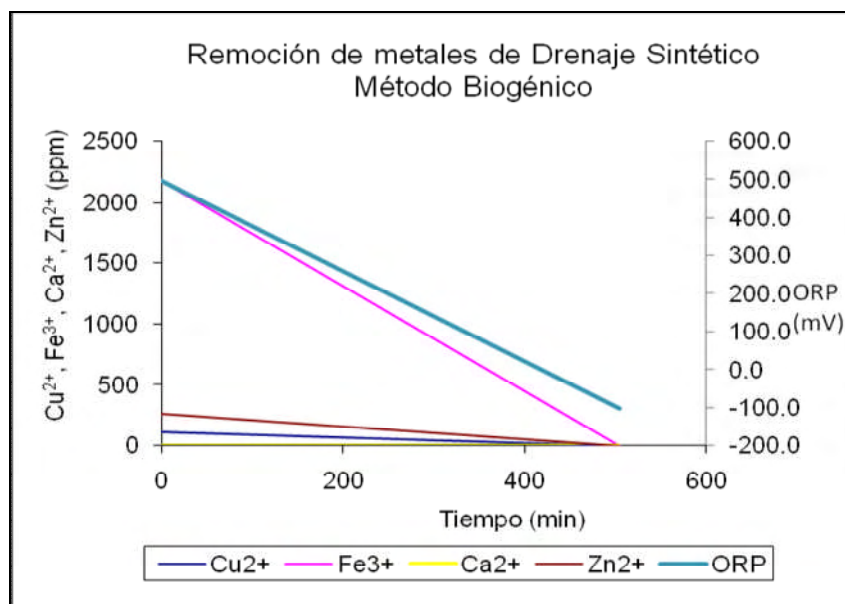


Fig. 4.28 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina sintético y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en 2 etapas

Fuente: Elaboración propia

4.2.4.4 Relación entre potencial redox y precipitación de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en efluente natural

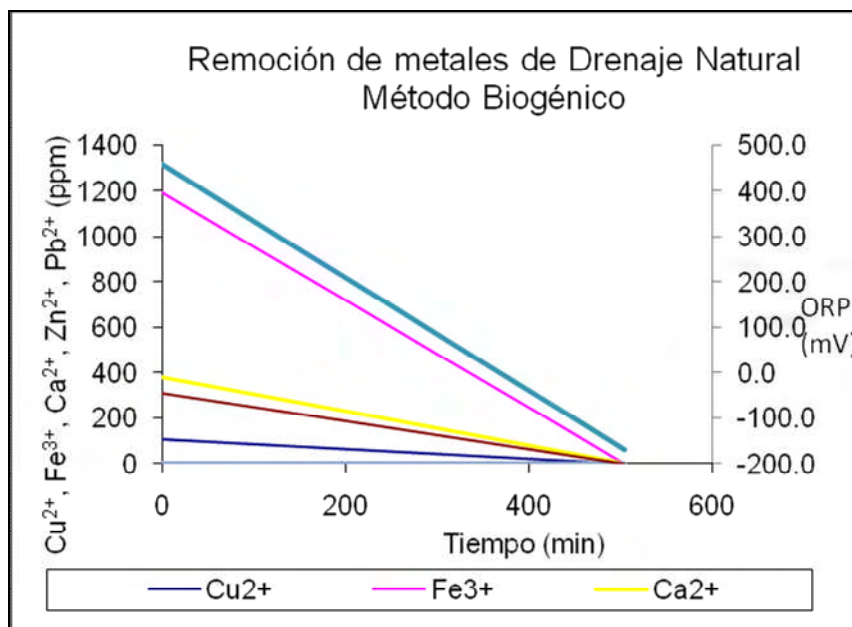


Fig. 4.29 Relación entre precipitación de metales de drenaje ácido de mina natural y potencial de óxido reducción para el tratamiento biogénico en 2 etapas

Fuente: Elaboración propia

5. CONCLUSIONES

- Las experiencias realizadas a escala de laboratorio determinaron que el método biogénico para en tratamiento del drenaje ácido de la mina Cerro de Pasco es más eficiente técnicamente consiguiéndose remover 99.99% de cobre, 99.99% de hierro, 96.67% de plomo, 99.94% de zinc, y 97.55% de sulfatos respecto al método químico en el cual se alcanzaron porcentajes de remoción de 99.99% de cobre, 99.99% de hierro, 96.67% de plomo, 99.92% de zinc y 70.98% de sulfatos, además con el método biogénico en 2 etapas no fue necesaria la adición de cal ni hidróxido de sodio para incrementar el pH y ambientalmente es más eficiente por el hecho de que con el método biogénico no se generan lodos de hidróxidos inestables sino sulfuros de los metales precipitados que incluso pueden ser recuperados para su comercialización; por tanto se acepta la hipótesis.
- El drenaje ácido de la mina Cerro de Pasco fue caracterizado por análisis químico, corroborando su carácter netamente ácido debido a la abundancia de piritita (principal generador de los DAM) en el yacimiento de la mina Cerro de Pasco.
- Se logró aislar, cuantificar e identificar un consorcio bacteriano formado por *Desulfotomaculum*, *Sulfuromonas* y *Desulfococcus* a partir de las muestras de lodos tomadas en los Pantanos de Villa.
- La determinación del sulfuro de hidrógeno generado biogénicamente solo fue analizado cualitativamente, mas no cuantitativamente debido a las limitaciones de equipos necesarios para su cuantificación.
- La eficiencia tecnológica ambiental del tratamiento del drenaje ácido de mina empleando el método biogénico a escala de laboratorio de la mina de Cerro de Pasco también se demuestra ya que con el método biogénico se consiguió reducir la concentración de sulfatos hasta 125 ppm , en tanto que con el método químico de neutralización con cal se redujo la concentración de sulfatos hasta 1370 ppm superando el límite máximo permisible para sulfatos de 400 mg/L en aguas clase 3 según la ley general de aguas de Perú (DL 17752).
- Para el tratamiento químico se han obtenido elevados porcentajes de remoción de metales pesados sin embargo debido a que la neutralización se realiza con cal la desventaja que presenta este método de tratamiento es la presencia de

iones calcio mucho mayores que el drenaje ácido de mina a tratar, lo cual no sucede con el método biogénico.

- Para el tratamiento biogénico en bioreactores batch no se consiguió precipitar los metales pesados en concentraciones dentro de los límites máximos permisibles que estipula la ley general de aguas debido a la limitante de pH ya que es necesario adicionar un agente neutralizante para incrementar el pH y pueda el consorcio de bacterias sulfato reductoras desarrollarse y crecer para generar el sulfuro de hidrógeno.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas en 2 etapas empleando para el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras los sustratos que tuvieron mayor eficiencia, tales como el estiércol de aves y luego el estiércol de vaca.
- Evaluar el efecto inhibitorio de hierro férrico sobre las bacterias sulfato reductoras ya que este catión es el que normalmente se encuentra en elevadas concentraciones en los drenajes ácidos de mina.
- Realizar análisis del sulfuro de hidrógeno generado por el consorcio de bacterias sulfato reductoras a fin de determinar las concentraciones y flujo óptimo para conseguir mejores eficiencias que las obtenidas en la presente tesis.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Palomino, Paredes y Villanueva (2004); Universidad Nacional Santiago Antunez de Mayolo (UNSAM). Bioremediación de Drenajes Ácidos de Mina (DAM) mediante el sistema de humedales” , , tomado del IV Congreso Internacional de Medio Ambiente en Minería y Metalurgia, 13-16 de Julio del 2005.
- (2) Villachica, Carlos; Llamosas Jaime y Villachica Joyce; SMALLVILL S.A.C. – CONSULCONT S.A.C. Proceso NCD “Tecnología Nacional comprobada para el tratamiento de efluentes ácidos mineros”, tomado del IV Congreso Internacional de Medio Ambiente en Minería y Metalurgia, 13-16 de Julio del 2005.
- (3) Brock, T.D. and M.T. Madigan (1991).”Biology of Microorganisms” (6 th ed.), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- (4) Frank Paul, (1999). “Bioremediación de Drenaje Ácido de Mina por Bacterias Sulfato reductoras” Departamento de Ciencias Ambientales UC Berkeley
- (5) López Pamo, E. et al.(2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. Boletín Geológico y Minero, 113 (1): 3-21 ISSN: 0366-0176, pág 4-6
- (6) Machemer, S.D. and T.R. Wildeman, (1992). “Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from Acid Mine Drainage in a constructed wetland. J. Contaminant Hydrol. 9:115-131.
- (7) McIntire, P.E., H.M., Edenborn and R.W. Hammack, (1990). Incorporation of Bacterial Sulfate Reduction into Constructed Wetlands for the Treatment of Acid and Metal Mine Drainage. Proc. 1990 Simposio Nacional de Minería. Univ. de Kentucky, Lexington, Kentucky. Mayo 14-18, 1990. 207.
- (8) Oriol G., De Pablo J., Cortina J. & Ayora C., (2003). “Caracterización química de sustratos orgánicos naturales para mitigación biológica de drenaje ácido de mina”.

- (9) Aubé Bernard & Zinck Janice, (2003) "Lime Treatment of Acid Mine Drainage in Canada", Presentado y publicado en "Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation", Florianópolis, Brasil, Diciembre 1-3.
- (10) Sánchez Luis E. (1995) "Control de la contaminación de las aguas", II Curso Internacional de aspectos geológicos de protección ambiental, Departamento de Ingeniería de Minas Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo. Trabajo publicado en "Aspectos Geológicos de Protección Ambiental", Volumen I, UNESCO, Pág 274-275.
- (11) Drury William, (1999). "Modeling of sulfate reduction in anaerobic solid substrate bioreactors for mine drainage treatment" Departamento de Ingeniería ambiental. Tech Montana
- (12) Drury William, (1999) "Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid substrate reactors"
- (13) Mudryk Zbigniew J., Podgorska B & Bolalek J., (2000) "The occurrence and activity of sulphate-reducing bacteria in the bottom sediments of the Gulf of Gdańsk".
- (14) Postgate John R. (1965) "Recent Advances in the Study of the Sulfate-Reducing Bacteria", Universidad de Sussex, Falmer, Sussex, Inglaterra Vol 29 N° 4. Revista Bacteriológica, Sociedad Americana para la Microbiología.
- (15) Postgate John R. (1966) "Classification of Desulfovibrio Species, the Nonsporulating Sulfate-reducing Bacteria", Departamento de Microbiología Universidad de Illinois, Urbana Illinois y Universidad de Sussex, Falmer, Sussex, Inglaterra Vol 30 N° 4. Revista Bacteriológica, Sociedad Americana para la Microbiología.
- (16) Postgate John R. (1969) "Versatile Medium for the Enumeration of Sulfate-Reducing Bacteria". Departamento de Microbiología Universidad de Illinois, Urbana Illinois.
- (17) Higgins J., Hard B & Mattes A., (2003) "Bioremediation of rock drainage using sulphate-reducing bacteria".
- (18) Bergey's (1984) "Manual de Bacteriología Sistemática" Vol. 1.

- (19) Rodríguez L.E. (1998) "Evolución del agua residual depurada durante su transporte por tubería". Trabajo de Investigación. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de Laguna.
- (20) González S. M. (2007) "Determinación de parámetros cinéticos y de inhibición por sulfuro en un reactor UASB sulfato-reductor", División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de investigación científica y tecnológica. San Luis Potosí, Bolivia.
- (21) Lee M. M. (2007) "Development of a sulfate reducing packed bed bioreactor for use in a sustainable hydrogen production process". Department of Chemical Engineering, Queen's University. Kingston, Ontario, Canadá.
- (22) Churc D.C., Wilkin T. R., Alpers N. Ch., Rye O. R. and McCleskey R. B. (2007) "Microbial sulfate reduction and metal attenuation in pH 4 acid mine water". Publish with Biomed Central, Geochemical Transactions, California, USA.
- (23) Kolmert, Å. (2000) "Sulfate-Reducing Bacteria in Bioremediation Processes". Tesis de licenciatura. Department of Biotechnology. Lund University.
- (24) Visser A. (1995) "The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater". Tesis doctoral. Wageningen Agriculturan University, Wageningen, Holanda.
- (25) Madigan, M., Martinko, J & Parker, J. (1998) Brock: "Biología de los microorganismos". 8 ed., Prentice Hall, España.
- (26) Wang, K. (1994) "Integrated anaerobic and aerobic treatment of sewage". Tesis doctoral. Wageningen Agriculturan University, Wageningen, Holanda.
- (27) Van Haandel, A.C. and Lettinga, G. (1994) "Anaerobic sewage treatment. A practical guide for regions with a hot climate". John Wiley & Sons Ltda. Chichester, UK.
- (28) Escobar, B. (2008) "Biohidrometalurgia" . Curso de otoño. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

ANEXOS

Anexo 1. Límites Máximos Permisibles según Ley General de Aguas DL Nº 17752 Art. 81

PARAMETROS	Unid.	USO DE RECURSO DE AGUA					
		I	II	III	IV	V	VI
pH	mg/L	5 - 9	5 - 9	5 - 9	5 - 9	5 - 9	5 - 9
Plomo	mg/L	0.05	0.05	0.1	-	0.01	0.03
Cobre	mg/L	1.0	1.0	0.5	3.0	0.01	-
Zinc	mg/L	5.0	5.0	25.0	-	0.02	-
Fierro	mg/L	0.3	0.3	1.0	-	-	-
Arsénico	mg/L	0.1	0.1	0.2	1	0.01	0.05
Cianuro total*	mg/L	0.2	0.2	1	-	0.005	0.005
Selenio	mg/L	0.01	0.01	0.05	0.05	0.005	0.01
Litio	mg/L	-	-	-	5	5	-
Manganeso	mg/L	0.1	0.1	0.5	-	-	-
Mercurio	mg/L	0.02	0.002	0.01	-	0.0001	0.0002
Cadmio	mg/L	0.01	0.01	0.05	-	0.0002	0.004
Cromo	mg/L	0.05	0.05	1	5	0.05	0.005
Níquel	mg/L	0.002	0.002	0.002	0.5	0.002	-
Sulfuros	mg/L	0.001	0.002	0.005	-	0.002	0.002
Bario	mg/L	0.1	0.1	-	0.5	0.5	-
Sulfatos	mg/L	-	-	400	-	-	-
Coliformes totales	NMP/100 ml	0.8	20	5	5	1	20
Oxígeno disuelto	mg/L	3	3	3	3	5	4
D.B.O.	mg/L	5	5	15	10	10	10
Esteres estalatos	mg/L	0.0003	0.0003	0.0003	-	0.0003	0.0003
Nitratos	mg/L	0.01	0.01	0.1	-	NA	NA
Cobalto	mg/L	-	-	-	0.2	0.2	-
Fluoruro	mg/L	1.5	1.5	2	-	-	-
Plata	mg/L	0.05	0.05	0.05	-	-	-

NE: No se especifica valor.

(I): Especificado junto con un bioensayo (prueba 96 hs multiplicadas por 0.002)

I Aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección.

II. Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración aprobados por el Ministerio de Salud.

III. Aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales.

IV. Agua de zonas recreativas de contacto primario (baños y similares). V. Aguas de zona de pesca de mariscos bivalvos.

VI. Aguas de zona de Preservación de Fauna Acuática y Pesca Recreativa o Comercial. Uso mas adecuado para su comparación.

Anexo 2. Niveles permisibles de emisión para las unidades minero-metalúrgicas

PARAMETRO	VALOR EN CUALQUIER MOMENTO	VALOR PROMEDIO ANUAL
ph	Mayor que 6 y Menor que 9	Mayor que 6 y Menor que 9
Sólidos suspendidos (mg/l)	50	25
Plomo (mg/l)	0.4	0.2
Cobre (mg/l)	1.0	0.3
Zinc (mg/l)	3.0	1.0
Fierro (mg/l)	2.0	1.0
Arsénico (mg/l)	1.0	0.5
Cianuro total (mg/l) *	1.0	1.0

* CIANURO TOTAL, equivalente a 0.1 mg/l de Cianuro Libre y 0.2 mg/l de Cianuro fácilmente dissociable en ácido.

Anexo 3. Valores máximos de emisión para las unidades mineras en operación o que reinician operaciones

PARAMETRO	VALOR EN CUALQUIER MOMENTO	VALOR PROMEDIO ANUAL
ph	Mayor que 5.5 y Menor que 10.5	Mayor que 5.5 y Menor que 10.5
Sólidos suspendidos (mg/l)	100	50
Plomo (mg/l)	1	0.5
Cobre (mg/l)	2	1
Zinc (mg/l)	6	3
Fierro (mg/l)	5	2
Arsénico (mg/l)	1	0.5
Cianuro total (mg/l)	2	1

Anexo 4. Composición del medio de cultivo API para bacterias sulfato-reductoras para 1 Litro

Extracto de levadura	1 g
Acido Ascórbico	0.1 g
Lactato de sodio	5.2 g
Sulfato de amonio ferroso	0.1 g
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.2 g
KH ₂ PO ₄	0.01 g
NaCl	10 g

Llevar a pH = 7.5 ±0.2 a 25°C, autoclavar

Anexo 5. Muestreo de sedimentos en Pantanos de Villa



Fig. 5.1 Vista de acceso a los puntos de muestreo 1 y 2 en la Laguna Mayor del Circuito tradicional de los Pantanos de Villa



Fig. 5.2 Muestreo en el punto 2 en del Circuito tradicional de los Pantanos de Villa



Fig. 5.3 Preparación de material en el punto 4 en el embarcadero del Circuito Tablitas y Espejos de la Laguna Génesis



Fig. 5.4 Vista del camino hacia el punto de monitoreo 5 y 6 en la Laguna Sur del Circuito Tablitas y Espejos de la Laguna Génesis



Fig. 5.5 Vista de muestreo con draga en el punto de monitoreo 10 en la Laguna Génesis del Circuito Tablitas y Espejos



Fig. 5.6 Vista de muestreo de sedimentos del punto de monitoreo 10 en la Laguna Génesis del Circuito Tablitas y Espejos



Fig. 5.7 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 1.



Fig. 5.8 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 2.



Fig. 5.9 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 3.



Fig. 5.10 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 4.



Fig. 5.11 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 5.



Fig. 5.12 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 6.



Fig. 5.13 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 7.



Fig. 5.14 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 8.



Fig. 5.15 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 9.



Fig. 5.16 Vista de diluciones exhaustivas hasta 10^{-6} bacterias sulfurogénicas/mL en la muestra 10.